



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

TESIS:
**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL
COMPUESTO EN BASE A NANOTUBOS DE
CARBONO Y POLIESTIRENO**

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería
Mecánica

Presenta:

Ing. Francisco Gabriel Granados Martínez

Asesores:

Ph. D. Lada Domratcheva Lvova

Dra. Nelly Flores Ramírez

Morelia, Mich., Noviembre de 2014



RESUMEN

Los nanotubos de carbono (CNTs) es un material muy investigado en la actualidad dado sus propiedades excepcionales. Existen varios métodos de obtención; el más utilizado es la deposición química de vapor (CVD) por su flexibilidad y bajo costo; este método involucra el uso de precursores orgánicos y catalizadores para comenzar la formación de los nanotubos. Se pueden obtener propiedades únicas en los materiales si se mezclan para aprovechar las características de los mismos. Por otra parte, los polímeros, como el poliestireno, son conocidos por tener formaciones de largas cadenas de monómeros que se repiten; sin embargo el tener cadenas más cortas permite una mayor interacción con algún otro material con el que esté en contacto. En el presente trabajo de investigación se sintetizaron nanotubos de carbono a través de dos reactores utilizando el método de deposición química de vapor, encontrando características similares en las muestras analizadas. Se obtuvieron oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo (PSOH) a través de una polimerización en solución de radicales libres. Se realizaron mezclas de ambos materiales a diferentes concentraciones de nanotubos de carbono para posteriormente analizar sus propiedades como compositos. La caracterización estructural por espectroscopía FTIR mostró los grupos funcionales propios de cada material. El análisis Raman señaló el efecto de la alineación de los CNTs en las muestras. Con la difracción de rayos X se obtuvo la variación de la cristalinidad de los nanotubos de ambos reactores. El análisis de espectroscopía UV-vis en los compositos demostró el efecto de aumentar la concentración de CNTs en el PSOH al disminuir sus transmitancia. La conductividad del material es mayor cuando el contenido de nanotubos incrementa. Con las pruebas de dureza en los compositos se observó el efecto de adicionar el material de refuerzo.

Palabras clave: nanotubos de carbono, deposición química de vapor, poliestireno con terminación hidroxilo.

ABSTRACT

ABSTRACT

Nowadays, the carbon nanotubes (CNTs) are widely studied materials due to their exceptional properties. Actually different synthesis methods are used to obtain CNTs; the chemical vapor deposition (CVD) is widely used for its flexibility and low cost; this method involves the use of organic precursors and catalysts to promote the growth of the nanotubes. The different materials characteristics can be improved if a mixture is made to obtain unique properties. Polymers, like polystyrene, are known for being a large molecule composed of repeating units; nevertheless shorter molecules can interact better with other materials. In this investigation CNTs were synthesized by two chemical vapor deposition reactors; similar characteristics were obtained in the samples. Polystyrene oligomers with a hydroxyl end group (PSOH) were obtained by free radical chain growth polymerization. The CNTs and PSOH were mixed at different weight relations. The structural characterization by FTIR showed the functional groups for each material and the Raman spectra allowed demonstrating the effect of the alignment of the CNTs in the samples. By X-ray diffraction the different crystallinity in the nanotubes were noticed. Furthermore; the transmittance value in the composites decreased due to the effect of CNTs concentration. Also, the conductivity of the composite was increased to higher CNTs content.

Keywords: carbon nanotubes, chemical vapor deposition, hydroxyl end group polystyrene

INDICE

ABREVIATURAS.....	10
GLOSARIO.....	11
CAPÍTULO 1	12
1.1 INTRODUCCIÓN	12
1.2 OBJETIVOS.....	14
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	16
1.4 HIPÓTESIS.....	16
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 Nanotubos de carbono.....	17
2.1.1 Métodos de obtención.....	19
2.1.2 Mecanismo de crecimiento de CNTs.....	21
2.2 POLÍMEROS	22
2.2.1 Métodos de polimerización.....	24
2.2.2 Poliestireno.	26
2.3 Materiales compuestos.....	29
2.3.1 Polímeros y nanotubos de carbono.....	29
2.4 Técnicas de caracterización.	33
2.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	34
2.4.2 Espectroscopía de energía dispersa.....	34
2.4.3 Espectroscopía infrarroja.	35
2.4.4 Espectroscopía Raman.....	35
2.4.5 Difracción de Rayos X.....	36
2.4.6 Espectroscopía UV-vis	36

2.4.7 Microdureza Vickers.....	36
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	38
3.1 Desarrollo experimental.....	38
3.1.1 Reactivos y solventes.....	38
3.1.2 Obtención de CNTs.....	40
3.1.3 Obtención de polímero orgánico	43
3.1.4 Preparación de las mezclas de PSOH-CNTs.....	44
3.2 Técnicas de caracterización	46
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	46
3.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.....	46
3.2.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	46
3.2.4 Espectroscopía Raman.....	47
3.2.5 Difracción de Rayos X.....	47
3.2.6 Espectroscopía UV-vis	47
3.2.7 Resistividad.....	48
3.2.8 Micro dureza Vickers.....	48
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	49
4.1 Resultados del proceso de obtención de materiales.....	49
4.1.1 Obtención de CNTs.....	49
4.1.2 Obtención de composito PSOH-CNTs.....	51
4.2 Caracterización de materiales.....	53
4.2.1 SEM	53
4.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.....	57
4.2.3 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier.....	59
4.2.4 Espectroscopía Raman	63

4.2.5 Difracción de Rayos X.....	65
4.2.6 Espectroscopía UV – Vis.....	66
4.2.7 Resistividad.....	67
4.2.8 Microdureza Vickers.....	68
CONCLUSIONES.....	75
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formas alotrópicas del carbono: a) grafito, b) diamante, c) fullereno [6].	17
Figura 2. Estructura de los nanotubos: a) enrollamiento, b) armchair, c) zig-zag [10].	19
Figura 3. Mecanismos de crecimiento: a) de punta, b) de base [15].	22
Figura 4 Formas de las moléculas poliméricas: a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [17].	23
Figura 5 Formación de poliestireno: a) monómero de estireno, b) molécula de poliestireno, c) cadena de poliestireno [17].	26
Figura 6. Esquema de los reactores: a) CVD1, b) CVD2	40
Figura 7. Entrada de los reactores: a) CVD1, b) CVD2.	42
Figura 8. Reacción general para la obtención de PSOH.	43
Figura 9. Mezclas PSOH-CNTs: a) antes de sonicar, b) 110 min. sonicación	45
Figura 10. Equipos: a) SEM, b) FTIR.	46
Figura 11. Equipos: a) Raman, b) XRD	47
Figura 12. Equipos: a) UV-vis, b) Micro dureza Vickers	48
Figura 13 Material obtenido. a) experimento 1, b) experimento 3	50
Figura 14. Compositos PSOH-CNTs. a) con solvente, b) secos.	51
Figura 15. Medias de peso de películas de composito PSOH-CNTs.	52
Figura 16. CNTs experimento 1, a) longitud, b) diámetro.	53
Figura 17. CNTs experimento 3: a) longitud, b) vista general, c) apilamiento.	54
Figura 18. CNTs experimento 4: a) tubos de gran diámetro, b) espiral.	55
Figura 19. CNTs experimento 6: a) longitud, b) diámetros.	55
Figura 20. CNTs experimento 7: a) crecimiento embrollado, b) diámetros.	56
Figura 21. CNTs experimento 8: a) crecimiento embrollado, b) diámetros.	56
Figura 22. Composito PSOH-CNTs.	57
Figura 23. EDS CNTs por CVD1: a) nanotubo, b) impureza.	58
Figura 24. EDS CNTs por CVD2. a) nanotubo, b) impureza	58
Figura 25. FTIR de CNTs. a) CVD1, b) CVD2.	60
Figura 26 FTIR de PSOH.	61

Figura 27. FTIR de compositos y PSOH: a) PSOH, b) 0.2 %wt, c) 0.4 %wt, d) 0.6 %wt, e) 0.8 %wt.....	62
Figura 28. FTIR: a) PSOH, b) PSOH-CNTs 0.8% wt.....	63
Figura 29. Raman de CNTs: a) CVD Núcleo de acero b) Precursor organometálico.	64
Figura 30. Raman del PSOH.....	65
Figura 31. XRD CNTs: a) Ferroceno, b) Acero inoxidable.	66
Figura 32. Espectro UV-vis: PSOH y compositos con 0.8% y 3.2% wt.	67
Figura 33. Resistividad de los compositos PSOH-CNTs.....	67
Figura 34. Comparación de la huella de indentación a 0.001 Kgf: a) PSOH, b) PSOH-CNTs 0.2% wt.	68
Figura 35. Huella de indentación a 0.003 Kgf con una concentración de 3.2% wt. .	69
Figura 36. Huella de indentación para composito con 0.8% wt: a) carga de 0.005 Kgf, b) carga de 0.01Kgf.	69
Figura 37. Huella de indentación: a) composito 0.4% wt a una carga de 0.025 Kgf, b) PSOH a una carga de 0.05 Kgf.....	70
Figura 38. Huella de indentación a 0.05 Kgf: a) concentración de 0.04% wt, b) concentración de 3.2% wt.	71
Figura 39. Huella de indentación a 0.1 Kgf: a) concentración de 0.4% wt, b) concentración de 0.6% wt.	71
Figura 40 LSD variando la carga del identador.	73
Figura 41 LSD variando la concentración de CNTs.	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de la síntesis de CNTs por el reactor CVD1	41
Tabla 2. Parámetros de la síntesis de CNTs en reactor CVD2	42
Tabla 3. Relación molar para obtención de PSOH.....	43
Tabla 4. Resultados de los experimentos con reactor CVD1.....	49
Tabla 5. Resultados de los experimentos con reactor CVD2.....	50
Tabla 6. Porcentaje atómico promedio de los CNTs obtenidos por EDS.....	59
Tabla 7 ANOVA de los datos de dureza de los compositos.....	72
Tabla 8. LSD variando las cargas con un 95% de confianza.....	73
Tabla 9 LSD variando las concentraciones con un 95% de confianza	74

ECUACIONES

(1) Vector quiral.....	18
(2) Peso molecular promedio por peso de cadenas	28
(3) Peso molecular promedio por números en cadenas.....	28
(4) Dureza Vickers.....	37
(5) Resistividad.....	48

ABREVIATURAS

AIBN	Iniciador Azobisisobutironitrilo.
\vec{C}_h	Vector quiral.
CNTs	Nanotubos de carbono.
CVD	Deposición química de vapor.
EDS	Espectroscopía de energía dispersa.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por la Transformada de Fourier.
HV	Dureza Vickers.
\overline{M}_n	Peso molecular promedio por números en cadenas.
\overline{M}_w	Peso molecular promedio por peso de cadenas.
MWCNTs	Nanotubos de carbono multicapa.
PM	Peso molecular.
PS	Poliestireno.
PSOH	Oligómeros de poliestireno con terminación OH.
ρ	Resistividad.
RPM	Revoluciones por minuto.
St	Estireno.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido.
SWCNTs	Nanotubos de carbono de una capa.
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión.
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta visible.
XRD	Difracción de rayos X.
% wt	Porcentaje en peso.
2-MEOH	Agente de transferencia de cadena 2-Mercaptano Etanol.

GLOSARIO

Anova: Análisis de varianzas, utilizado para comprobar diferencias significativas entre medias de datos.

Benceno: Hidrocarburo aromático de fórmula molecular C_6H_6 .

Ferroceno: Compuesto organometálico cuya fórmula es $Fe(C_5H_5)_2$.

Hibridación: Mezcla de varios orbitales atómicos para formar nuevos orbitales híbridos en un átomo.

Intervalo de confianza: Rango donde se estima que está el valor de un parámetro poblacional.

Nivel de confianza: es la probabilidad de que el parámetro a estimar se encuentre en el intervalo de confianza.

Número de onda: magnitud de frecuencia que indica el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia, en espectroscopía se utilizan los ciclos por centímetro (cm^{-1}).

Quiralidad: propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

El ser humano, como especie, se ha distinguido por utilizar su ingenio para crear herramientas que le ayuden a mejorar el entorno en el que vive. Gracias a estos utensilios se ha permitido el no limitarse por las condiciones ambientales y se ha expandido alrededor de todo el globo terráqueo. Al igual que ha avanzado el tiempo, también ha ido mejorando y haciendo más eficientes estas herramientas. A través de las mismas ha podido extraer y transformar diversos materiales para construir lugares en donde vivir, crear formas de transportarse grandes distancias y facilitar su modo de vida.

La manera de captar el mundo e intentar transformarlo es otra característica del hombre; esto es posible a través del desarrollo de la ciencia, porque esta y los materiales tienen una relación muy estrecha, ya que para realizar una invención es necesario que se encuentre la materia que lo sustente.

La mayoría de los inventos que han revolucionado al mundo no surgen solamente por la mejora, sino por un cambio de paradigma que elimine los límites de los procesos ya establecidos.

En la actualidad los métodos de producción de los materiales han alcanzado muy altos niveles de eficiencia, sin embargo, también han demostrado los límites de sus propiedades físicas y mecánicas.

La respuesta a obtener propiedades únicas de los materiales se encuentra en cambiar la forma en que los producimos; el cuidar el acomodo de las partículas nos dará como resultado un material con propiedades y características únicas. El campo de la investigación que se encarga de estudiar, fabricar, diseñar y controlar materiales a nivel atómico es la nanotecnología [1].

Dentro de la nanotecnología, los nanotubos de carbono (CNTs) juegan un papel importante para el desarrollo de posibles aplicaciones tecnológicas. Experimental y teóricamente se ha comprobado que los CNTs poseen muy alta resistencia, tienen alta conductividad eléctrica y térmica. Debido a sus propiedades físicas y mecánicas únicas, en combinación con su alta relación longitud/ diámetro y su baja densidad, ha dado lugar a una extensa investigación en la creación de sistemas de materiales compuestos que aprovechen estas características [2, 3].

Los CNTs han sido reconocidos como uno de los materiales más fuertes y delgados hechos por el hombre hasta la fecha. Dada su conductividad eléctrica ha aumentado el interés en las aplicaciones relacionadas al área de la electrónica y las comunicaciones. Sin embargo, por su tamaño tan pequeño, las excelentes propiedades de estas nanoestructuras pueden ser explotadas únicamente si son integradas homogéneamente en matrices de peso ligero como las ofrecidas por toda una serie de polímeros producidos por ingeniería [3].

En la presente investigación se busca incorporar CNTs en una matriz de oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo y determinar sus propiedades morfológicas, ópticas, mecánicas y eléctricas.

1.2 OBJETIVOS

a) Objetivo general.

Obtener y caracterizar un material compuesto en base a nanotubos de carbono y poliestireno con conductividad, transparencia y mejoramiento de las propiedades mecánicas.

b) Objetivos específicos.

- Obtener nanotubos de carbono por medio de deposición química de vapor utilizando ferroceno y benceno como precursores para observar sus características morfológicas.
- Desarrollar el método de deposición química de vapor en un reactor con un núcleo de acero inoxidable y obtener nanotubos de carbono, utilizando benceno como precursor.
- Caracterizar nanotubos de carbono por microscopía electrónica de barrido y espectroscopías de energía dispersa, de Infrarrojo por transformada de Fourier y Raman.
- Obtener oligoestirenos con terminación hidroxilo, utilizando 2-Mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena y caracterizarlos por espectroscopías FTIR y Raman.
- Obtener compositos a base de oligoestirenos con terminación hidroxilo mediante la incorporación de diferentes concentraciones de nanotubos de carbono.
- Determinar la transparencia de las películas de compositos PSOH-CNTs por medio de espectroscopía UV-visible.

- Comprobar la conductividad eléctrica de películas de composites PSOH-CNTs midiendo su resistencia eléctrica.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los composites PSOH-CNTs a través de pruebas de dureza Vickers.

1.3 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad la demanda energética va en aumento, al contrario de los recursos naturales que utilizamos en su producción. Las películas transparentes conductoras presentan una oportunidad para utilizar energías más limpias y aprovechar el uso de recursos renovables. Sus aplicaciones conciernen a numerosos campos de la electroóptica tales como la representación visual, los dispositivos electrocrómicos, las ventanas calefactoras y las células solares [4]. Los materiales empleados para producir estas películas (Indio) se encuentran en escasas cantidades [5]. El uso de nanotubos de carbono incorporados en polímeros ofrece una buena alternativa para fabricar películas transparentes conductoras.

En México, el desarrollo tecnológico en la línea de materiales conductores transparentes es limitado. Por esto es importante desarrollar un material compuesto en base a nanotubos de carbono y poliestireno que forme películas conductoras transparentes, así como es necesario caracterizar sus propiedades morfológicas y estructurales, ópticas, mecánicas y eléctricas entre otras.

1.4 HIPÓTESIS

Al incorporar nanotubos de carbono multicapa en una matriz de oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo, por medio de sonicación se obtiene un material compuesto con propiedades ópticas transparentes y conductoras.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanotubos de carbono.

El carbono es un elemento abundante y primordial en la naturaleza. En nuestra vida diaria lo encontramos de diversas formas y compuestos como el grafito, el diamante, los hidrocarburos, fibras, hollín, aceite, moléculas complejas, etc. Sin embargo en la última década, la ciencia y tecnología del carbono ha incrementado su alcance después del descubrimiento de los fullerenos y la identificación de los nanotubos de carbono. Estas nuevas nanoestructuras poseen propiedades físicas y químicas diferentes de aquellas encontradas en el grafito y el diamante. Se espera que el desarrollo tecnológico de nuestra era sea a través de la producción y uso de nanoestructuras, dentro de las cuales encontramos principalmente los nanotubos de carbono [6].

En la Fig. 1 se muestran las 3 principales formas alotrópicas del carbono. La diferencia entre estas no es la materia que los constituye, sino la forma en que los átomos se encuentran ordenados. En el grafito y el fullereno los átomos de carbono forman capas planas compuestas de hexágonos de carbono, en las que cada átomo está conectado con otros tres y los ángulos entre ellos son de 120 grados. En el diamante cada átomo está unido con otros cuatro localizados en los vértices de un tetraedro con ángulos de 109 grados. Las diferencias en el acomodo de los átomos de carbono dentro de estos materiales determinan sus propiedades; el diamante es el material más duro que existe, pero no conduce electricidad, mientras que el grafito es blando y sí la conduce [2].

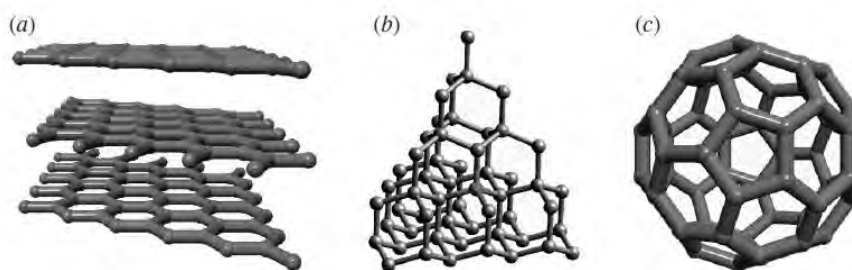


Figura 1. Formas alotrópicas del carbono: a) grafito, b) diamante, c) fullereno [6].

Los fullerenos fueron reportados desde 1985 por el Dr. Harold Kroto y sus colegas Richard Smalley y Robert Curl; consisten en redes cerradas de carbono con enlaces de tipo grafito, que contienen al menos 12 pentágonos y cualquier número de hexágonos [7]. En 1991 Sumio Iijima encontró que el carbono podía formar fullerenos alargados, llamados nanotubos [8]. Los nanotubos han revolucionado la tecnología del carbono, ya que presentan una resistencia mecánica 100 veces más que el acero y son seis veces más ligeros; estos tubos también pueden llegar a conducir la electricidad y se comportan como superconductores a bajas temperaturas [2].

Los nanotubos de carbono se pueden visualizar como una capa de grafito que ha sido enrollada en un tubo. Las propiedades de los CNTs dependen del arreglo atómico (como se enrolla), el diámetro y largo de los tubos y la morfología o nanoestructura. Los nanotubos pueden ser de una sola capa (SWCNTs) o multicapa (MWCNTs), los últimos son compuestos simplemente de varios SWCNTs concéntricos.

La estructura atómica de los nanotubos es descrita en términos de la quiralidad del tubo, el cual es definido por el vector quiral \vec{C}_h y el ángulo quiral θ . Este vector puede ser descrito por medio de la ecuación:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

en donde los enteros (n, m) representan el número de pasos a lo largo de los enlaces de carbono de la red hexagonal y \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son vectores unitarios. El ángulo quiral determina la cantidad de giro en el tubo. Los nanotubos son nombrados como “armchair” cuando $n = m$ y además el ángulo θ sea 0; se denominan “zigzag” cuando $m = 0$ y su ángulo θ es de 30°; cuando $n > m > 0$ y $0^\circ < \theta < 30^\circ$ se llaman nanotubos “quirales” [9, 10]. En la Fig. 2 se muestra la manera en que se pueden enrollar los nanotubos y su representación.

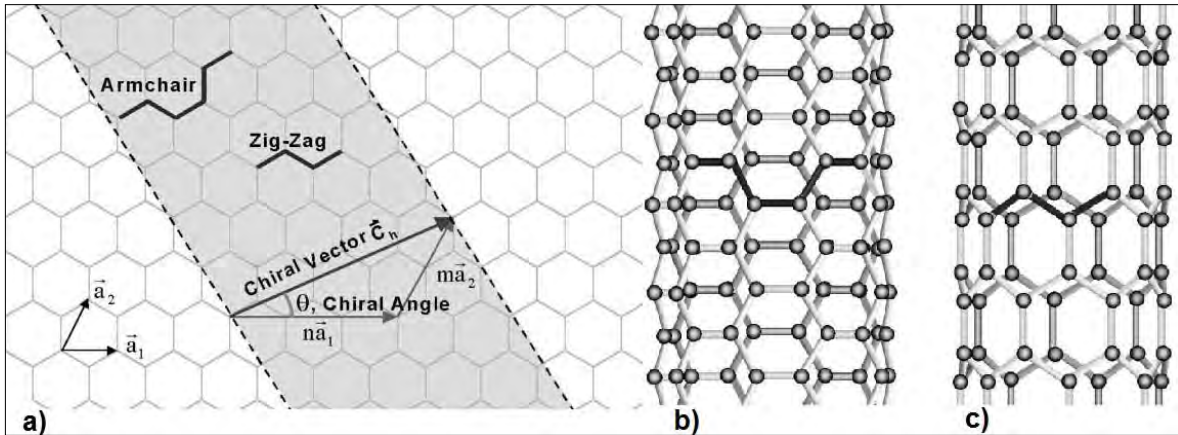


Figura 2. Estructura de los nanotubos: a) enrollamiento, b) armchair, c) zig-zag [10].

La quiralidad del nanotubo de carbono tiene efectos en las propiedades del material, principalmente en las eléctricas [10].

2.1.1 Métodos de obtención.

Existen diversos métodos para producir nanotubos de carbono, teniendo cada uno ventajas y desventajas en la calidad y el costo de producción que dependen del uso que se les dará posteriormente a los CNT's.

a) Arco eléctrico

En éste método se genera un arco eléctrico al pasar una corriente entre dos barras de grafito dentro de una atmósfera de helio. El ánodo se consume al generar el arco eléctrico y a su vez se crea un depósito en el cátodo. Los nanotubos que se extraen de la corona interna del depósito del cátodo son multicapa y sus diámetros varían desde 2 hasta 30 nanómetros, el espacio entre las capas es de 0.34 a 0.36 nanómetros [2, 11]. Este método se utiliza comúnmente y puede tener hasta un 30% de rendimiento en la producción de los CNT's [12].

b) Ablación laser.

Se hace incidir un láser de alta potencia en un blanco de grafito que se encuentra dentro de un horno a 1200 °C. La condensación del material generado por el láser es la responsable de la formación de los nanotubos. Cuando al blanco de grafito se le añade un metal como el níquel o el cobalto, se producen nanotubos de una sola capa [2]. Con este método de ablación se puede producir hasta un 70% de CNT's, pero es costoso y no son susceptibles de producción a gran escala [12].

c) Electrólisis.

Este método involucra el paso de corriente directa entre dos electrodos de grafito sumergidos en una sal fundida de cloruro de litio a 600°C en una atmósfera de argón. En este método las variables que más afectan la formación de los CNT's son la profundidad del cátodo en la sal derretida y la corriente que se aplica [2].

d) Deposición química de vapor.

El método de deposición química de vapor (CVD) consiste en calentar un hidrocarburo como benceno, acetileno, naftaleno, etileno u otro compuesto que contenga carbono, en la presencia de un metal de transición que actúa como catalizador (hierro, cobre y níquel generalmente). Se utiliza algún gas de proceso como amoníaco, nitrógeno e hidrógeno principalmente [13]. Es importante el tamaño de la partícula, el tipo de hidrocarburo y la temperatura, ya que estos parámetros controlan las dimensiones, morfología y propiedades de los nanotubos [2]. El sustrato en donde crecen, también puede ser recubierto con un catalizador para promover la formación de CNTs [14]. Este método de CVD es el más utilizado por su bajo costo, alto rendimiento y su flexibilidad que le permite ser usado a gran escala. Kumar et al. [15] sugieren que las aleaciones son conocidas por ser mejores catalizadores que los metales puros y que las trimetálicas pueden dar resultados interesantes, aunque la interpretación de estos puede ser difícil.

2.1.2 Mecanismo de crecimiento de CNTs.

Se han propuesto diferentes mecanismos de crecimiento de los CNTs por CVD, Kumar y Ando sugieren que cuando el vapor del precursor orgánico entra en contacto con las nanopartículas calientes de metal, primero, se descompone en especies de carbón e hidrógeno; el hidrógeno se mueve hacia afuera y el carbón se disuelve en el metal. Después de alcanzar el límite de solubilidad en el metal por la temperatura el carbón disuelto precipita en cristales en forma de una red cilíndrica sin tener enlaces sueltos y por lo tanto energéticamente estables. La descomposición del hidrocarburo es exotérmica y por lo tanto libera calor en la zona donde está el metal expuesto; mientras la cristalización es un proceso endotérmico y absorbe algo del calor. Este gradiente de temperatura dentro de la región mantiene la reacción. Después de que se realiza este proceso, proponen dos modelos de crecimiento: el modelo de crecimiento de punta (tip growth model) y el modelo de crecimiento de base (base growth model) [15, 16].

a) Modelo de crecimiento de base.

Cuando la interacción entre el sustrato y el catalizador es fuerte, la descomposición del precursor y la difusión del carbón es parecida a lo descrito en el modelo de punta, pero aquí el carbón precipita en forma de domo esférico, el cual se extiende hacia arriba en forma de un cilindro de grafito. La deposición del hidrocarburo es alrededor de la superficie de la periferia del metal. Este crecimiento toma a la partícula metálica como raíz en su base [15]. El mecanismo se representa en la Fig. 3a.

b) Modelo de crecimiento de punta.

Cuando la interacción entre sustrato y catalizador es débil, el precursor orgánico se descompone en la superficie del metal, el carbón se difunde a través del metal y los nanotubos precipitan hacia afuera desde el fondo de la partícula del catalizador, llevando la partícula fuera del sustrato. El crecimiento continúa hasta que el metal es completamente cubierto con carbón en exceso [15]. En la Fig. 3b se observa este mecanismo.

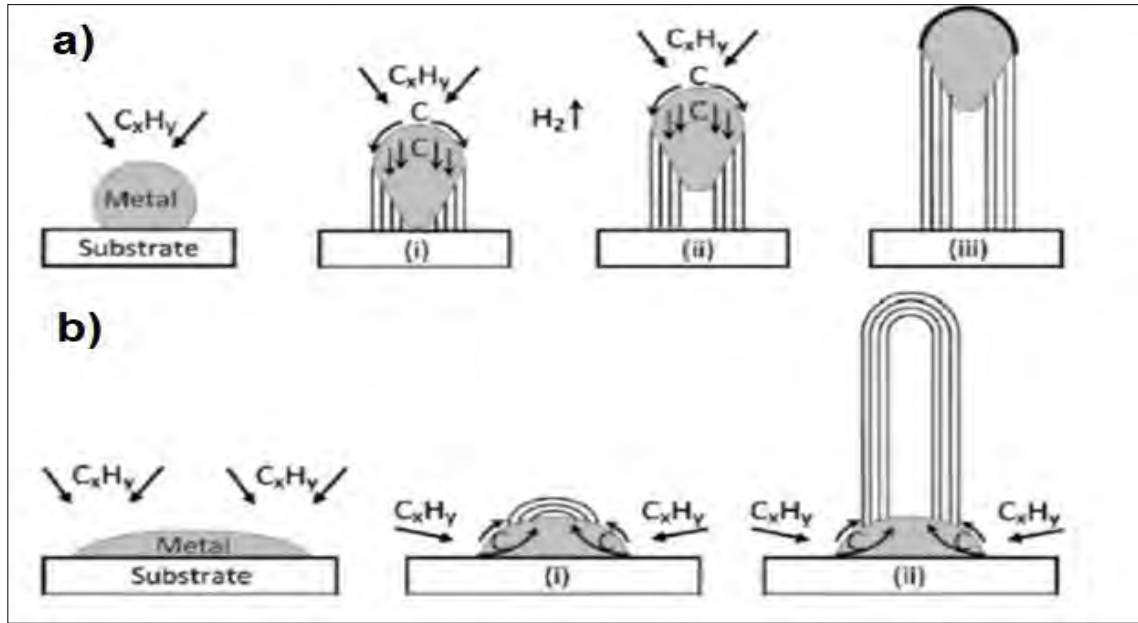


Figura 3. Mecanismos de crecimiento: a) de punta, b) de base [15].

2.2 POLÍMEROS

Un polímero es una molécula larga compuesta de unidades repetidas o monómeros, unidos por enlaces covalentes y se distinguen por tener masas molares grandes [17, 18]. Los monómeros son compuestos de bajo peso molecular que pueden unirse a otras moléculas pequeñas para formar macromoléculas de cadenas largas. Los polímeros pueden ser orgánicos e inorgánicos.

Los polímeros se utilizan en un número sorprendente de aplicaciones, a menudo son utilizados como fibra y como matriz en compuestos. Los polímeros comerciales son materiales ligeros resistentes a la corrosión, de baja resistencia y rigidez, y no son adecuados para el uso a altas temperaturas. Los polímeros ingenieriles están diseñados para dar una mejor resistencia o un mejor rendimiento bajo ciertas condiciones. Propiedades físicas de algunos polímeros son la transparencia y su aislamiento eléctrico. En general los polímeros son resistentes a la corrosión y al ataque químico [19].

Las unidades de los polímeros pueden estar conectadas de diferentes maneras como se representa en la Fig. 4. En un polímero lineal, los monómeros se encuentran unidos unos con otros en una secuencia lineal (Fig. 4a). Las unidades terminales en estas moléculas son diferentes de las internas para satisfacer los requerimientos de valencia. Un polímero ramificado es diferente al lineal, en estos polímeros las ramas pueden ser largas o cortas; las ramificaciones pueden ser en forma de cruz, de peine o las moléculas pueden tener dobles ataduras y llamarse polímeros en escalera (Fig. 4b,c,d,f). Cuando diferentes ramas de los polímeros son interconectadas, se forman estructuras en red (Fig. 4g). El término polímero se puede aplicar a la unión de varias moléculas que pueden ser iguales o diferentes; si hay más de dos unidades estructurales diferentes, el término utilizado es copolímero [17].

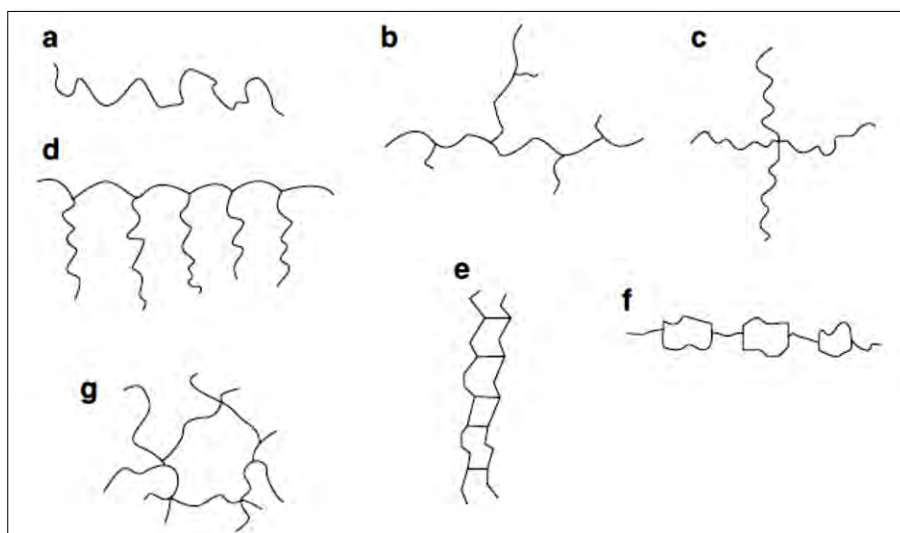


Figura 4 Formas de las moléculas poliméricas: a) lineal, b) ramificada, c) cruz, d) peine, e) escalera, f) semiescalera, g) red [17].

Una clasificación de los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico; está relacionado con la manera en que se unen las moléculas en los polímeros como se describió anteriormente.

Los polímeros termoplásticos se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a altas temperaturas se ablanda y se conforman por un flujo viscoso.

Los polímeros termoestables están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos.

Los elastómeros, tienen una estructura intermedia, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces cruzados entre las cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanentemente [19].

2.2.1 Métodos de polimerización.

Los polímeros se forman mediante la creación de enlaces químicos entre moléculas pequeñas o monómeros para formar moléculas grandes o polímeros. Un sistema de clasificación de las reacciones puede ser de adición o de condensación [20].

Cuando se polimeriza un homopolímero, se emplean:

- Iniciadores: forman radicales libres, modifican el peso molecular y la distribución en el polímero.
- Inhibidores: retiran el oxígeno del sistema de polimerización.
- Agentes de transferencia de cadena funcional: modifican el peso molecular del polímero [21].

La polimerización de adición o de crecimiento en cadena se inicia con una especie reactiva producida de un iniciador o catalizador. Dependiendo del centro activo, la

polimerización en cadena puede dividirse por radicales libres, aniónica y catiónica [22].

a) Polimerización por adición de radicales libres.

A continuación se describe el proceso de adición de radicales libres. Comienza cuando se añade un iniciador al monómero. El iniciador forma radicales libres con un sitio reactivo (un electrón desapareado), que atrae a uno de los átomos de carbono de un monómero vinílico, que se encuentra en doble enlace. Cuando ocurre esta reacción, el sitio reactivo se transfiere al otro átomo de carbono del monómero y se empieza a formar una cadena. Una segunda unidad de repetición se puede fijar en este nuevo sitio, alargándose la cadena. Este proceso continuará hasta formar una larga cadena. Los iniciadores tienen una vida corta, estos reaccionan entre sí, además de reaccionar con el monómero.

La unión de las cadenas se hace a una gran velocidad al principio, cuando la polimerización está casi terminada, los monómeros que aún permanecen tienen que recorrer grandes distancias para encontrar sitios activos, lo que disminuye la velocidad de crecimiento.

La terminación de este mecanismo puede darse de varias maneras, la primera es que dos cadenas en crecimiento se encuentren y se combinen en una sola, la segunda es que el radical actúe inestablemente y se aparee sin dar origen a otro radical libre [19]. El crecimiento de la cadena también puede controlarse, utilizando agentes de transferencia de cadena funcional que detengan o prolonguen este crecimiento, estos también evitan la interacción con otra cadena polimérica [21].

b) Polimerización por condensación.

Los polímeros formados mediante reacciones de condensación o polimerización de crecimiento por pasos producen estructuras y propiedades similares a los polímeros lineales por adición. El mecanismo de polimerización por pasos requiere de por lo menos dos monómeros diferentes que participen en la reacción. La

longitud de la cadena del polímero depende de la facilidad con la que se puedan difundir los monómeros hacia los extremos e intervenir en la reacción de condensación. El crecimiento de la cadena termina cuando ya no llegan más monómeros al extremo de las cadenas para continuar la reacción [19]. Se necesita una equivalencia casi exacta de los grupos funcionales para obtener polímeros de alta masa molecular [22].

2.2.2 Poliestireno.

El poliestireno (PS) es un polímero sintético aromático, cuya materia prima es el monómero del estireno (St). Es considerado un polímero termoplástico que puede moldearse fácilmente. En general tiene buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, debido a sus enlaces de tipo covalente que mantienen unidas a sus moléculas [23].

En la Fig 5a. se representa el monómero de estireno que contiene 8 carbonos (negro) y 8 hidrógenos (blanco), se forma de un anillo bencénico y un etileno; la Fig. 5b muestra la molécula de poliestireno, en donde ya no tiene un enlace doble como en su monómero y la Fig. 5c la formación de la cadena.

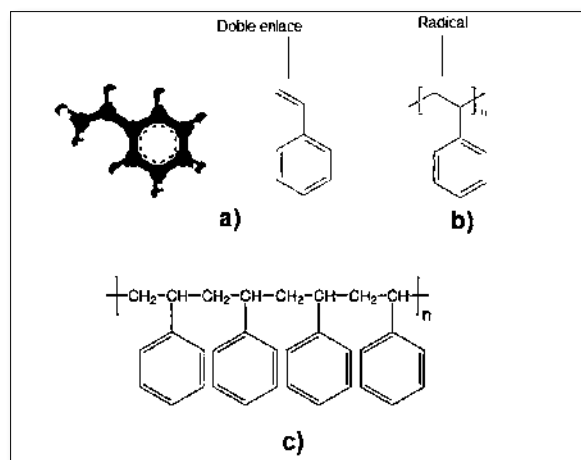


Figura 5 Formación de poliestireno: a) monómero de estireno, b) molécula de poliestireno, c) cadena de poliestireno [17].

El poliestireno ha tenido recientes innovaciones tecnológicas que lo hacen más competitivo comparado con otros polímeros termoplásticos, debido a su bajo costo [24]. Se utiliza por su dureza, rigidez, claridad óptica, estabilidad dimensional y excelente procesabilidad [20].

Estireno

El estireno es un monómero que se presta para la polimerización de radicales libres, catiónica, aniónica y por mecanismos de coordinación por sus características, como su baja polaridad. El estireno polimeriza más lento por mecanismo de radicales libres en la oscuridad que bajo la presencia de luz [17].

La producción de estireno es principalmente del etilbenceno por deshidrogenación [21, 25]. Existen otras propuestas para obtener un estireno más puro, que pueden reducir significativamente los costos de purificación y se encuentran aún en investigación [26].

Oligoestirenos

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su grado de polimerización o número de unidades de repetición dentro de la cadena. Las propiedades de un polímero están relacionadas con sus pesos moleculares (PM) [17, 19]. Entre 5000 y 10000, es el peso molecular mínimo para las aplicaciones más prácticas de los polímeros [23].

Debido a que la longitud de la cadena de un polímero lineal varía considerablemente, se puede definir el peso molecular promedio de acuerdo al peso o al número.

El PM promedio por peso de cadenas se obtiene dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando qué fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio en peso \overline{M}_w es:

$$\overline{M}_w = \sum f_i M_i \quad (2)$$

donde M_i es el peso molecular medio de cada rango y f_i es la fracción del peso del polímero que tiene cadenas dentro de este rango.

El PM promedio por números en cadenas \overline{M}_n se basa en la fracción numérica de las cadenas dentro de cada rango de tamaño, su fórmula es:

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i \quad (3)$$

donde M_i sigue siendo el peso molecular medio de cada rango de tamaño y x_i es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango [19].

La polidispersidad es la razón entre $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, esto se debe al grado de polimerización de cada fracción formada durante el proceso de reacción [17].

Teniendo en cuenta estas definiciones se puede decir que un oligómero es un polímero con un peso molecular muy bajo; consiste solamente en un pequeño número de monómeros que contiene solo algunas unidades repetidas, teniendo un grado de polimerización de no más de 10 a 100 [17, 27]. Los PS que tienen bajo peso molecular se denominan oligoestirenos.

Un oligoestireno se comporta diferente a un PS de alto peso molecular, dentro de sus propiedades presenta una menor resistencia a la tensión. Un punto importante es que el área de una posible interacción intermolecular con algún compuesto químico es mayor al tener bajo peso molecular. Se ha demostrado la capacidad de los oligoestirenos para interactuar con moléculas de otros compuestos y algunos parámetros para controlar su PM [28, 29].

En estudios anteriores se ha sintetizado y utilizado oligoestirenos con terminación hidroxilo (PSOH) para estudiar su comportamiento e interacción con otros materiales inorgánicos [21, 23, 30, 31].

2.3 Materiales compuestos.

Los materiales compuestos se definen como la combinación de materiales metálicos, cerámicos o poliméricos que tienen una interfase identificable entre ellos. Uno de los materiales recibe el nombre de matriz y el otro material de refuerzo. Estos se unen para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Se pueden seleccionar para lograr obtener rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

El más común de estos materiales es el plástico reforzado, en el que la matriz es un plástico y el relleno puede ser un metal, una cerámica o un polímero en forma de partículas, fibras cortas o fibras largas continuas. Las propiedades y la capacidad de tratamiento de los plásticos dependen de la estructura y de la composición química de los polímeros [19, 20].

2.3.1 Polímeros y nanotubos de carbono.

Debido a las propiedades de los CNTs se han hecho diversas investigaciones en el campo de materiales poliméricos interaccionando con nanotubos de carbono. Existe un esfuerzo inmenso para establecer las mejores condiciones para combinar la capacidad de carga mecánica o carga eléctrica de los nanotubos a un componente de un compuesto polimérico.

Para lograr esto, es necesaria una dispersión eficiente de los CNTs individuales y establecer una afinidad química fuerte con la matriz polimérica que la rodea.

Varios métodos de modificación química de CNTs han demostrado bastante éxito en la introducción de partes funcionales que contribuyen a una mejor dispersión de nanotubos y eventualmente a un esparcimiento eficiente de los CNTs con la matriz polimérica.

Otra área que se encuentra en investigación es el injerto de macromoléculas sobre la superficie del nanotubo. Se espera que la adición de toda una cadena polimérica tenga gran influencia en las propiedades del nanotubo y su afinidad a matrices poliméricas, en comparación a la adición de funcionalidades de bajo peso molecular [3, 32].

Los nanotubos de carbono generalmente se aglomeran por las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellos, es por esto que es difícil dispersarlos y alinearlos en matrices de polímeros [33].

Los métodos más comunes para preparar compuestos de CNT's y polímeros han sido mezclar ambos componentes en algún solvente y después evaporar para formar una película del compuesto. El protocolo general para todos los métodos de solución de procesamiento incluyen la dispersión de polvo de CNT's en un medio líquido por agitación vigorosa y/o tratamiento con ultrasonido, mezclando los CNT's dispersos con una solución de polímero y controlando la evaporación del solvente con o sin condiciones de vacío. En general la dispersión más eficiente de los nanotubos se consigue mediante baño ultrasónico o ultrasonido por punta [3].

Interacciones físicas y químicas entre rellenos inorgánicos y polímeros a menudo ocurren durante la mezcla por fundición. Este fenómeno ha sido confirmado por investigaciones teóricas y experimentales [34].

Propiedades mecánicas de los compositos con CNTs.

Los nanotubos de carbono son un excelente material de refuerzo; cuando se ha combinado con polímeros ha modificado sus propiedades de dureza, módulo de elasticidad y la tensión que soporta antes de romperse. Una buena dispersión de los CNTs en las matrices es sustancial para obtener buenos resultados [33, 35]. Se han utilizado CNTs de una sola capa y multicapa, diversos materiales como resinas epóxicas y otros polímeros. Las cantidades que se utilizan varían entre 0.5 y 10 % wt de CNTs y han tenido aumentos de más de 300% en su módulo de elasticidad [36, 37].

Propiedades eléctricas de los compositos con CNTs.

Los nanotubos de carbono son excelentes conductores, la hibridación sp^2 del carbono le permite transportar fácilmente electrones por los enlaces π . La teoría de percolación indica que a cierta concentración de CNTs en un polímero que es aislante, este comenzará a conducir electricidad; Sandler et al. ha encontrado este umbral con solo 0.0025 wt% en resinas epóxicas [38]. Este umbral de percolación depende de la dispersión, alineación, tamaño, grado de modificación de superficie de los nanotubos de carbono, el tipo de polímeros y el procedimiento de preparación de los compositos [33, 39].

Por las distintas propiedades de cada matriz que conforman los compositos, los resultados son específicos de cada material, algunos investigadores han encontrado un aumento en la conducción alineando los CNTs [40], mientras para otros autores, esta alineación disminuye la conductividad y prefieren mantenerlos dispersos [38]. Existen distintos métodos para medir la conductividad de los CNTs, teniendo algunos muy especializados con un alto grado de precisión [41]. Los mecanismos de conductividad y piezo resistividad de los nanotubos y polímeros se pueden aproximar a través de simulaciones moleculares en 3 dimensiones [42].

Esta propiedad conductora potencializa a los CNTs para aplicaciones con polímeros como en los sensores electroquímicos de electrodos de polímeros conductores. La combinación de las buenas características de los polímeros conductores con los CNTs resultan en un mejor desempeño de dispositivos de detección por sus propiedades eléctricas, electroquímicas y mecánicas [43].

Propiedades ópticas de los compositos con CNTs.

Diversos estudios han analizado las propiedades ópticas de los compuestos de polímeros y nanotubos de carbono. En el trabajo realizado por Ye et al. [44] utilizaron la intensidad del espectro UV-vis para determinar la concentración que existe en una suspensión de MWCNTs. Encontraron absorbancias a 258 nm que pueden ser atribuidos a los enlaces π de los anillos bencénicos. En otra investigación, utilizaron CNTs funcionalizados con un polímero, encontraron que a mayor cantidad de nanotubos agregados existe una menor transmisión de la luz, pero por otro lado, a mayor concentración los electrones se transportan mejor. Una característica importante es que los compositos de CNTs sin grupos funcionales fueron mejores conductores [45]. En una investigación en que se usó poliamida como matriz, se observó que una concentración de 0.1 % wt de CNTs no afecta la transparencia del material [46].

Compositos de CNTs con poliestireno.

Dentro de los compositos de polímeros y nanotubos de carbono se encuentran algunas investigaciones utilizando al poliestireno como matriz, obteniendo resultados interesantes. Zhang et al. encontraron un nuevo tipo de polímeros conductores al mezclar nanotubos de carbono y poliestireno. Utilizaron dos métodos: la polimerización in situ en presencia de CNTs multicapa y la mezcla de una solución de poliestireno con nanotubos. En los dos procedimientos se sonicaron por más de una hora. La resistividad de los compositos disminuyó

radicalmente por ambos métodos, siendo el primero más efectivo, sin embargo las cantidades que utilizaron fueron de hasta 30% wt de CNTs [47]. En otro trabajo se observó la influencia de la concentración de nanotubos en la dureza del poliestireno obtenido por adición de radicales libres [48]. Tchoul reporta un umbral de percolación con una concentración de 0.17 a 0.3 % wt de SWCNTs al trabajar con poliestireno [49]. Las simulaciones moleculares realizadas por Tallury et al. muestran la preferencia del acomodo de las moléculas de poliestireno alrededor de un nanotubo [50].

2.4 Técnicas de caracterización.

Trabajar con materiales a escala nanométrica implica el uso de equipo que pueda distinguir las formas y estructuras de los mismos. Esto es posible gracias a la microscopía electrónica. Desde mediados del siglo XVII con la invención del microscopio fue posible observar un mundo a escala microscópica, pero aún con las mejoras hechas actualmente a los microscopios ópticos, no es posible observar el mundo nanométrico, ya que la fuente utilizada para visualizar los objetos es la luz con una longitud de onda que se encuentra entre 450 a 750 nm. Al encontrar el límite de resolución producido por el tamaño de la longitud onda de la luz visible fue necesario el utilizar otra fuente; la respuesta se encontró en los electrones, que en el vacío se comportan igual que la luz, viajan en líneas rectas y tienen longitudes de onda aproximadamente 100 000 veces más pequeñas que la de la luz [51].

La interacción de la materia con la radiación ocurre en todo el espectro electromagnético. El desarrollo de instrumentos de análisis espectroscópicos han permitido comprender el fenómeno superficial a nivel molecular de algunas estructuras. Los distintos instrumentos de análisis trabajan con longitudes de onda específicos para recabar información [52].

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido o SEM, consta de un cañón de electrones, lentes condensadoras, lentes objetivo y un sistema de vacío. En este microscopio el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos. La operación típica de un microscopio electrónico de barrido consiste en un haz primario de electrones proveniente de un cañón electrónico el cual es enfocado sobre la muestra por medio de las lentes condensadoras; este fino haz de electrones puede barrer la muestra con las bobinas deflectoras, las señales derivadas de la acción del haz primario de electrones sobre la muestra son colectadas por un detector y luego procesadas y usadas para modular la brillantez de la pantalla del tubo de rayos catódicos, el cual también es barrido en sincronismo con el haz electrónico que barre la muestra. Por lo tanto al enfocar el haz a la muestra, al mismo tiempo se obtiene una imagen de su superficie sobre la pantalla de tubo de rayos catódicos, ya que la corriente recibida desde cualquier punto está determinada por las características de su superficie [53].

2.4.2 Espectroscopía de energía dispersa.

Dentro del SEM, se puede utilizar un detector de electrones secundarios. Estos son electrones de baja energía (2 a 5 eV) y se producen cuando un electrón del haz incidente interacciona con los electrones que están dentro de los orbitales de los átomos de la muestra de tal manera que son desprendidos y emitidos como electrones libres.

Estos electrones pueden escapar de la superficie solo si son generados muy cerca de la misma. Los electrones secundarios se consideran como aquellos con energías menores de 50 kV. Si los electrones en los orbitales en lugar de desprenderse del átomo son llevados a un nivel de mayor energía, quedando el átomo excitado. Al volver a su estado de energía estable puede radiar la diferencia de energía como radiación X característica del átomo que la emite, lo cual permite realizar análisis químico [51].

2.4.3 Espectroscopía infrarroja.

La región del infrarrojo del espectro electromagnético se extiende desde el extremo del rojo del espectro visible hasta la región de las microondas. Esta región incluye radiación de longitudes de onda comprendidas entre 0.7 y 500 μm o, en número de onda, entre 14 000 y 20 cm^{-1} . La región espectral más utilizada es la región del infrarrojo intermedio, que cubre frecuencias de 4000 a 200 cm^{-1} (2.5 a 50 μ). La espectrometría de infrarrojo involucra el examen de los modos rotacionales y vibracionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula. En la interacción con la radiación infrarroja, parte de la radiación es absorbida a longitudes de onda específicas; la multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma [52, 54].

2.4.4 Espectroscopía Raman.

El efecto Raman resulta cuando un haz intenso de radiación monocromática pasa a través de una muestra cuyas moléculas producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Para que exista este efecto, la nube electrónica de la molécula debe deformarse más fácilmente en un extremo de la molécula, durante la vibración. En la espectroscopía Raman las vibraciones que se originan en enlaces relativamente no polares con una

distribución simétrica de cargas y que son simétricas en su naturaleza producen los mayores cambios en la polarizabilidad y son los más intensos en el espectro.

2.4.5 Difracción de Rayos X.

Cada uno de los átomos contenidos en un cristal puede dispersar, en todas direcciones, a un haz de rayos X incidente sobre el cristal. La difracción de rayos X es un fenómeno que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. En un cristal, los átomos se encuentran distribuidos en forma regular, repetitiva y ordenada. Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal, contribuyen a la intensidad del haz difractado [52].

2.4.6 Espectroscopía UV-vis

La luz ultravioleta y visible tienen energía para causar una transición electrónica en una molécula; dependiendo de la energía necesaria para efectuar la transición electrónica, esta molécula absorberá luz. La espectroscopía ultravioleta y visible proporciona información acerca de compuestos que tienen enlaces dobles conjugados. [55].

2.4.7 Microdureza Vickers.

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada, generada por otro cuerpo más duro, identificado como indentador con una forma y dimensiones determinadas. La dureza Vickers es un ensayo donde un penetrador de diamante con forma de pirámide cuadrangular es forzado sobre la superficie de la muestra. El ángulo α entre las caras de la pirámide es de 136° . Después de realizar las indentaciones se mide la distancia de las diagonales en el objeto donde se dejó la huella y se determina la dureza con la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{\alpha}{2} \quad (4)$$

donde P es la carga utilizada y d es la longitud de la diagonal medida. Debido a que el vértice de la pirámide del indentador de diamante Vickers es agudo es posible realizar indentaciones de pequeña profundidad, que pueden ser de décimas de micras [20].

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales, métodos y equipos utilizados para la obtención de nanotubos de carbono, el poliestireno con terminación hidroxilo y los compositos de PSOH-CNTs.

3.1 Desarrollo experimental.

Se presentan los reactivos y solventes utilizados en la etapa experimental; así como el procedimiento de obtención de los productos requeridos.

3.1.1 Reactivos y solventes.

Argón. Ar (Argón de alta pureza, Infra).

Se utiliza sin tratamiento previo, es un gas incoloro, inodoro e insípido. Se mantiene en cilindro a presión.

Azobisisobutironitrilo. $C_8H_{12}N_4$ (AIBN; 98%, Aldrich).

El AIBN, se recrystaliza dos veces. En un matraz bola provisto de un refrigerante se colocan 20 gramos de AIBN y 300 ml de metanol. Se calienta a ebullición y se deja a reflujo hasta obtener una disolución translúcida, enseguida se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Los cristales formados se filtran y llevan a peso constante. Este procedimiento se repite dos veces. El AIBN recrystalizado se mantiene protegido de la radiación UV y de la humedad.

Benceno. C_6H_6 (Benzene; 99.8%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Es un líquido incoloro con olor dulce. Se evapora al aire rápidamente y es poco soluble en agua.

Estireno. C_8H_8 (Styrene; $\geq 99\%$, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Líquido incoloro de aspecto aceitoso, olor dulce y penetrante. Se mantiene bajo refrigeración.

Ferroceno. $(C_5H_5)_2$ (Ferrocene; 98%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Es un sólido de color naranja, estable al aire que sublima fácilmente. Se conserva en frasco de vidrio.

Nitrógeno. N_2 (Nitrógeno de alta pureza; 99%, Infra).

Se utiliza sin tratamiento previo. Gas incoloro, inodoro. Se mantiene en cilindro a presión y lugar seco a temperatura ambiente.

Tolueno $C_6H_5CH_3$ (Toluene; 99%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. Es un líquido incoloro con un característico olor aromático. Es menos denso que el agua, inmiscible en ella y sus vapores son más densos que el aire.

2-Mercaptano Etanol. $HOCH_2CH_2SH$ (2-MEOH; 98%, Aldrich).

Se utiliza sin tratamiento previo. El reactivo se mantiene bajo refrigeración y protegido de la radiación UV. Líquido ligeramente amarillo, de olor muy penetrante y desagradable.

3.1.2 Obtención de CNTs.

La obtención de CNTs se realizó a través de dos reactores de deposición química de vapor.

a) Reactor CVD1

El reactor CVD1 consistió en un tubo de cuarzo con medidas de 0.0254 m de diámetro por 1.2 m de largo; el tubo fue introducido dentro de 2 hornos eléctricos contiguos; el 1er horno se programó a una temperatura de 90°C y el 2do a una temperatura de 760 y 850°C (Fig. 6a). Se utilizó benceno y ferroceno como precursores orgánicos, colocando 100 ml y 0.5 gr respectivamente.

Un flujo constante de argón durante todo el proceso de síntesis transportó los precursores orgánicos y evitó la combustión en el reactor. El benceno fue calentado en un matraz a 60°C antes de entrar al proceso, por lo que fue utilizado también como gas transportador. El ferroceno se colocó sobre el tubo de cuarzo a la mitad del primer horno, para sublimarlo y transportarlo a la zona de reacción. El proceso de pirólisis se produjo en el segundo horno, permitiendo la descomposición del benceno y ferroceno. En el sustrato de cuarzo se formaron centros catalíticos de hierro, provenientes del precursor organometálico, donde posteriormente comenzó el crecimiento de los CNTs.

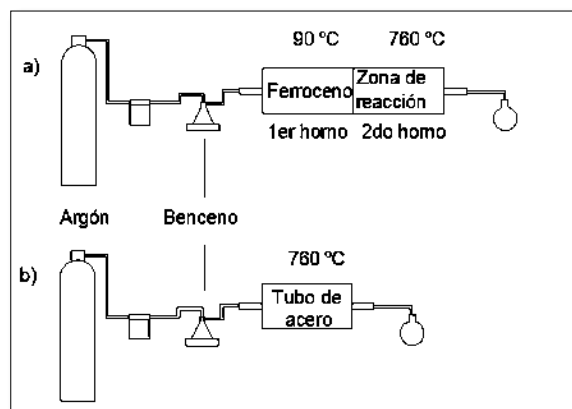


Figura 6. Esquema de los reactores: a) CVD1, b) CVD2

Para la obtención de CNTs a través del reactor CVD1, se realizaron 6 experimentos. La temperatura de los hornos, del matraz con benceno y el flujo volumétrico se monitoreó cada 10 minutos. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 1, existe una variación entre los valores programados y los reportados de la temperatura; en el primer horno se debe al calor transmitido por el horno contiguo, en el 2do horno se debe a la fluctuación del equipo.

Tabla 1. Parámetros de la síntesis de CNTs por el reactor CVD1

	TIEMPO (min)	FLUJO (ml/min)	TEMP. 1ER HORNO (°C)	TEMP. 2DO HORNO (°C)
Experimento 1	120	11.5	118	802
Experimento 2	60	82.3	105	758
Experimento 3	77	87.8	125	768
Experimento 4	70	94.4	111	763
Experimento 5	76	89.3	144	777
Experimento 6	72	83.3	121	759

Después del tiempo de síntesis se apagan los hornos y se cierra el flujo, dejando enfriar a temperatura ambiente el reactor. La recolección del material se realiza girando el tubo de cuarzo 90 ° y colocando el producto en un recipiente de recolección; el material que queda en las paredes del tubo se desprende de la superficie rozándola continuamente con otro instrumento de cuarzo.

b) Reactor CVD2.

El reactor CVD2 (Fig. 6b) consistió en un tubo de cuarzo con un diámetro de 0.0254 m y 0.6 m de largo; en su interior se colocó una barra y un tubo de acero inoxidable AISI 304 (experimento 6 y 7). Se utilizó un horno programado a 760°C. Como precursor orgánico en la síntesis se usó benceno a una temperatura de 60°C. Durante la síntesis, se mantuvo un flujo de argón con la función de evitar el proceso de combustión y de transportar al precursor a la zona de reacción. La temperatura de la zona de reacción permitió la descomposición del benceno,

comenzando el crecimiento de los CNTs sobre el tubo de acero inoxidable, el cual actuó como catalizador.

Se realizaron 2 experimentos para la obtención de CNTs en el reactor CVD2, observando la temperatura del horno, el matraz y el flujo en el proceso cada 10 min. Las condiciones de los experimentos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de la síntesis de CNTs en reactor CVD2

	TIEMPO (min)	FLUJO (ml/min)	TEMP HORNO (°C)
Experimento 7	70	82.8	763
Experimento 8	63	81.5	763

La recolección del producto formado sobre la superficie del acero inoxidable se hizo con un instrumento del mismo material.

En la Fig. 7 se muestra la entrada de los dos reactores, en donde se puede observar en 7b el tubo de acero inoxidable.

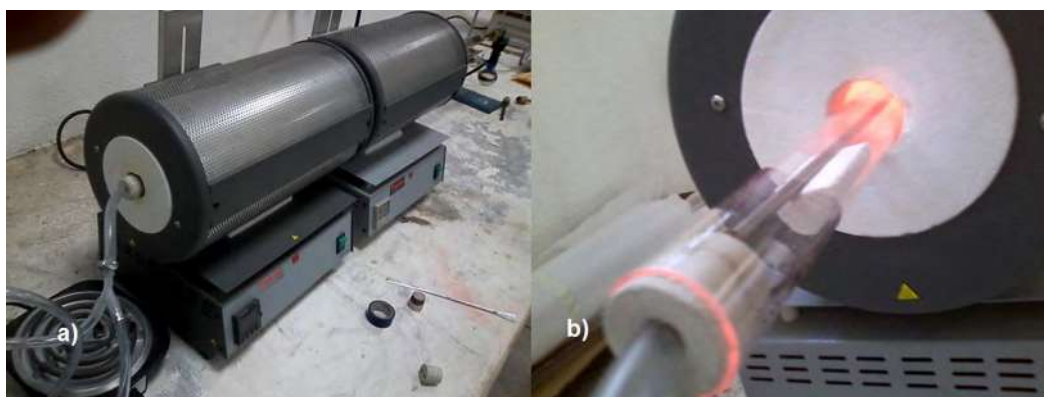


Figura 7. Entrada de los reactores: a) CVD1, b) CVD2.

3.1.3 Obtención de polímero orgánico

a) Síntesis de oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo (PSOH)

La síntesis del oligoestireno con terminación hidroxilo (PSOH) se realizó mediante polimerización en solución, en un reactor de vidrio con capacidad para 1 L. Los reactivos se introdujeron en el reactor de acuerdo al siguiente orden: St como monómero; 2-MEOH como agente de transferencia de cadena (ATC) de grupos hidroxilo (OH); y AIBN como iniciador disuelto en tolueno. La reacción general se presenta en la Fig. 8.

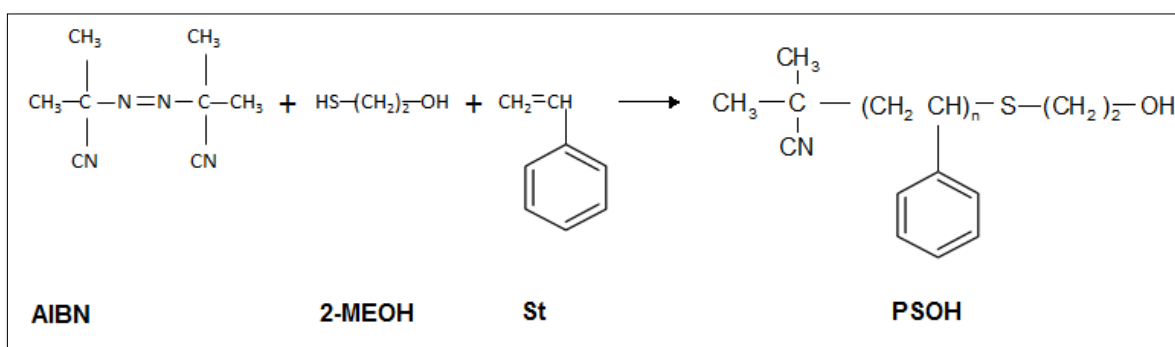


Figura 8. Reacción general para la obtención de PSOH.

La relación molar se muestra en la Tabla 3. El tolueno se agregó en una relación de 1:1 en volumen con respecto al monómero. La reacción se llevó a cabo con un flujo de N_2 constante, a temperatura de 60°C y agitación constante de 450 rpm, durante 4 horas.

Tabla 3. Relación molar para obtención de PSOH.

RELACIÓN	Molar (moles)	Peso (g)	Volumen (ml)
AIBN	1.57×10^{-2}	2.592	
St	3.909	407.14	450
2-MEOH	3.96×10^{-1}	30.947	27.78

b) Purificación

En este tipo de polimerización se requiere realizar un proceso que permita la purificación de los polímeros, extrayendo solventes y restos de reactivos que puedan estar presentes en la solución polimérica. Se siguieron los siguientes pasos:

- Se concentró la solución obtenida del reactor en un rotavapor, el cual permitió extraer solventes y reactivos residuales a presión reducida, manteniendo preferentemente al oligómero.
- Con la solución polimérica concentrada, se inició la precipitación del polímero en metanol a baja temperatura (aproximadamente a 4°C). Este proceso se realizó adicionando gota a gota la solución concentrada sobre un vaso de precipitados con agitación continua y vigorosa de 1100 rpm.

3.1.4 Preparación de las mezclas de PSOH-CNTs

El material compuesto PSOH-CNTs se preparó y se formaron películas delgadas sobre cajas Petri y portaobjetos; los métodos se describen a continuación.

a) Obtención de películas delgadas sobre cajas Petri.

Se prepararon 4 mezclas de PSOH con 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8% wt de CNTs. Se pusieron en agitación constante a 1200 rpm durante 20 min. Posteriormente, las mezclas se mantuvieron durante 60 min en agitación por ultrasonido (ULTRASONIC CLEANER (Branson 1510)). Finalmente, se vació el contenido en cajas Petri hasta recubrirlas totalmente y se secaron en la estufa ISOTEMP VACUUM OVEN (Modelo 282A) a una temperatura de 60 ° C y con una presión de 14.3 cm de Hg. Esto promovió la eliminación del tolueno contenido.

b) Obtención de películas delgadas soportadas en portaobjetos.

Se prepararon 6 mezclas de PSOH con contenidos de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.6 y 3.2% wt de CNTs. Se mantuvieron por 110 min en agitación por ultrasonido Fig. 9.

Para obtener los recubrimientos se utilizó un inmersor digital programado y controlado (E-ANT1; SK-UV), en donde los portaobjetos fueron sumergidos en la suspensión de PSOH-CNTs. La velocidad de inmersión y el tiempo de residencia del sustrato en la suspensión fueron de 20 cm/min y 5 segundos, respectivamente, usando sólo un ciclo de inmersión. El tiempo de residencia es suficiente para abrir paso al anclaje del polímero sobre la superficie del sustrato [21]. Los sustratos se lavaron con jabón para eliminar la presencia de grasa y se rociaron con acetona. Las dimensiones de los portaobjetos fueron de 76*4*1 mm. Se realizaron 3 inmersiones por cada suspensión obtenida. Se secaron a temperatura y presión ambiente.

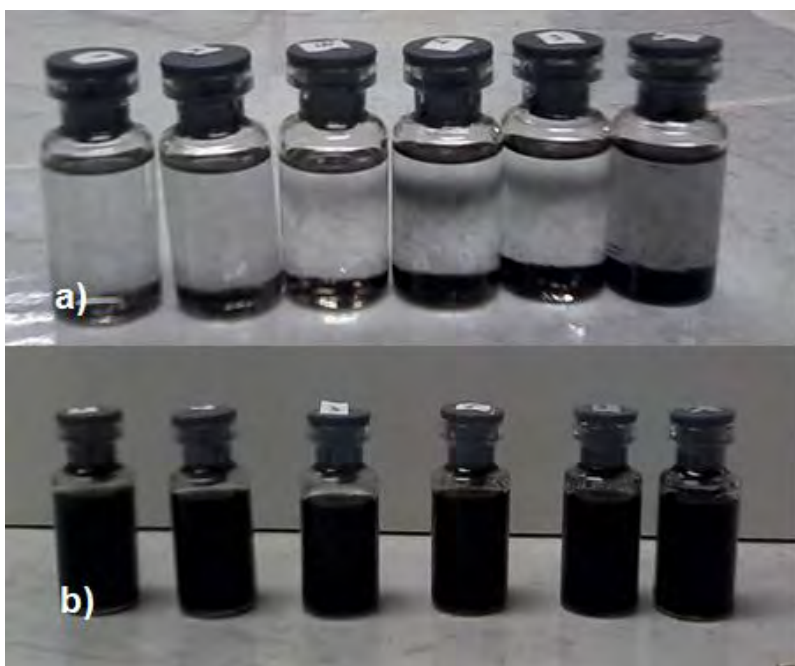


Figura 9. Mezclas PSOH-CNTs: a) sin sonicar, b) 110 min. con sonicación

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido.

La morfología de los CNTs y de los materiales compuestos se obtuvo mediante el equipo JEOL-JSM-5910LV (Fig. 10a). Debido a que los materiales presentan conductividad no fue necesario el uso de recubrimientos para realizar las observaciones.

3.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.

Los datos de los elementos contenidos en las muestras de CNTs y la cantidad de ellos se adquirieron a través de un detector acoplado al microscopio electrónico JEOL-JSM-5910LV.

3.2.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).

Los espectros del infrarrojo de los CNTs, del PSOH y del compuesto CNTs-PSOH se registraron en un espectrómetro FTIR TENSOR 27 BRUKER (Fig. 10b). Para el análisis de polvos se formaron pastillas de bromuro de potasio, aplicando dos toneladas de fuerza durante un minuto.



Figura 10. Equipos: a) SEM, b) FTIR.

3.2.4 Espectroscopía Raman.

Los espectros de Raman de los CNTs y del PSOH, se obtuvieron a través del equipo Raman Thermo Scientific DXR (Fig. 11a).

3.2.5 Difracción de Rayos X.

La estructura cristalina de los CNTs se obtuvo mediante un difractómetro Bruker D8 Advance (Fig. 11b) con radiación Cu-K α (1.5406 Å). Las muestras fueron analizadas en un rango de 2θ de 5 a 65°, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1 segundo.

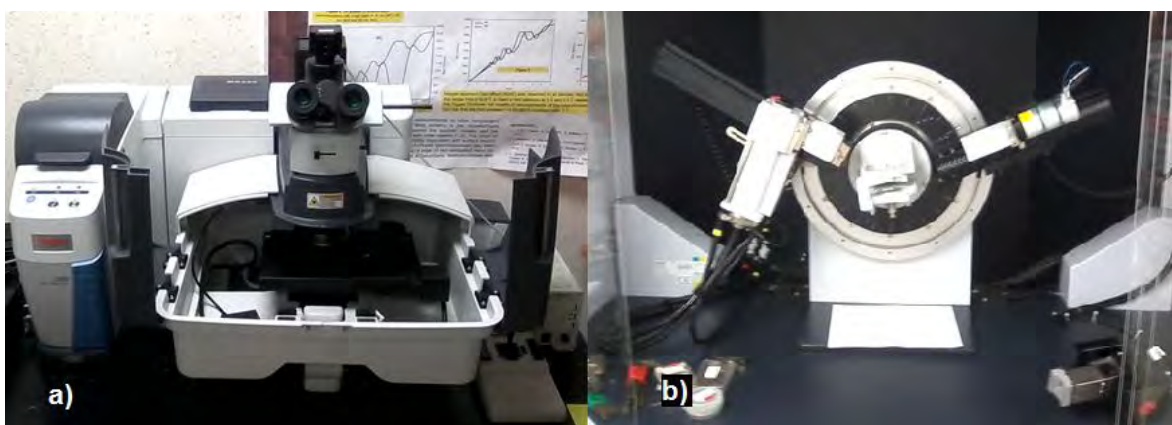


Figura 11. Equipos: a) Raman, b) XRD

3.2.6 Espectroscopía UV-vis

Para la medición de la transmisión de las películas, se empleó un sistema Mprobe UV-visNIR (Fig. 12a), de la marca Semiconsoft, Inc. Conformado por una lámpara de Deuterio/Tungsteno-Halógeno como fuente luminosa y un espectrómetro de fibras ópticas.

3.2.7 Resistividad.

La resistencia al paso de corriente que presentaron los materiales compuestos fue medida con un multímetro STEREN – MUL600. Se cortaron las películas en dimensiones rectángulos de 10 x 5 mm y con un espesor de 0.1 mm. Posteriormente la resistividad se calculó mediante la fórmula:

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (5)$$

donde R es la resistencia en ohms, S la sección transversal en m² y “l” la longitud en metros. Se realizaron un total de 16 mediciones.

3.2.8 Micro dureza Vickers.

Se midió la dureza de las películas de PSOH y de los composites CNTs-PSOH , con un micro durómetro Vickers marca Mitutoyo. Se utilizaron cargas de 0.001, 0.003, 0.005, 0.01 y 0.025 kilogramos fuerza. Las dimensiones de las indentaciones se midieron a nivel microscópico. Se realizaron hasta 4 indentaciones por carga, para posteriormente utilizar un análisis estadístico de los resultados.

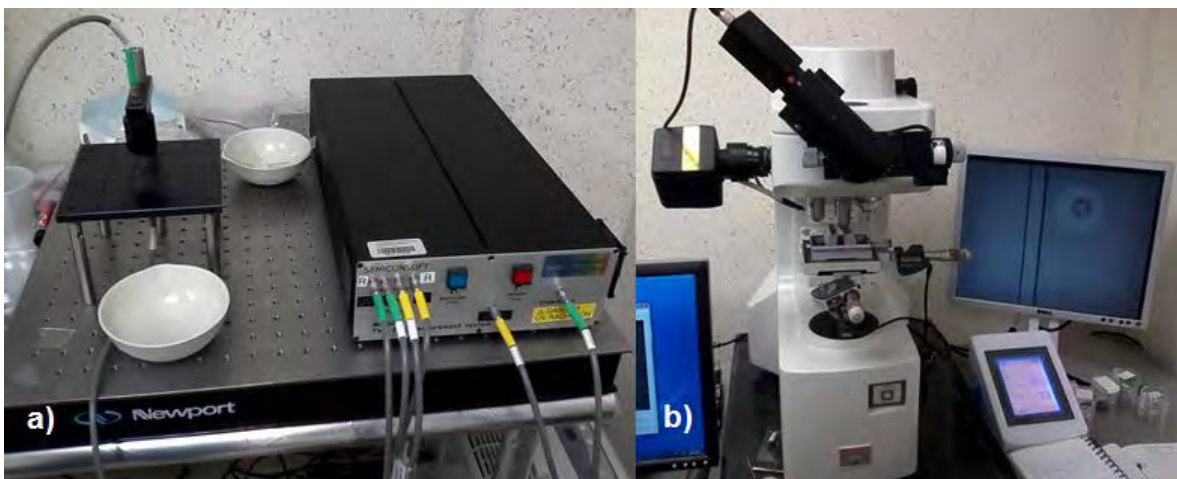


Figura 12. Equipos: a) UV-vis, b) Micro dureza Vickers

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados del proceso de obtención de materiales.

4.1.1 Obtención de CNTs.

Los resultados de los experimentos de obtención de CNTs a través del reactor CVD1 se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de los experimentos con reactor CVD1.

Experimento	Benceno consumido. ml	Material obtenido. g	Observaciones
1	14	1.1404	Se obtuvieron laminillas con superficie de color brillante. (Fig. 13a).
2	10	1.0312	Las muestras son laminillas opacas.
3	8.5	1.9721	Las muestras obtenidas son polvos totalmente negros (Fig. 13b).
4	10	1.4409	Muestras con característica externa similar al experimento 3.
5	7.5	1.8608	Muestras con característica externa similar al experimento 3.
6	7.3	1.1589	Muestras con característica externa similar al experimento 3.

En el experimento 1, el cual se mantuvo a un flujo lento de 11.43 ml/min se consumieron 14 ml de benceno, el ferroceno sublimó en su totalidad y se obtuvieron laminillas color brillante con un peso de 1.1404 gr.

En el experimento 2 el primer horno se mantuvo apagado y la temperatura alcanzada dentro de este (104 °C) fue por la transferencia de calor del segundo horno [37]. Se observó un remanente de 0.215 g del ferroceno depositado.

En el experimento 3 se obtuvo la mayor cantidad de material (1.9721 g), a partir de este se separó el producto adherido a la pared de cuarzo del formado en el centro del tubo. El peso del material de la superficie del tubo fue de 0.4501 g.

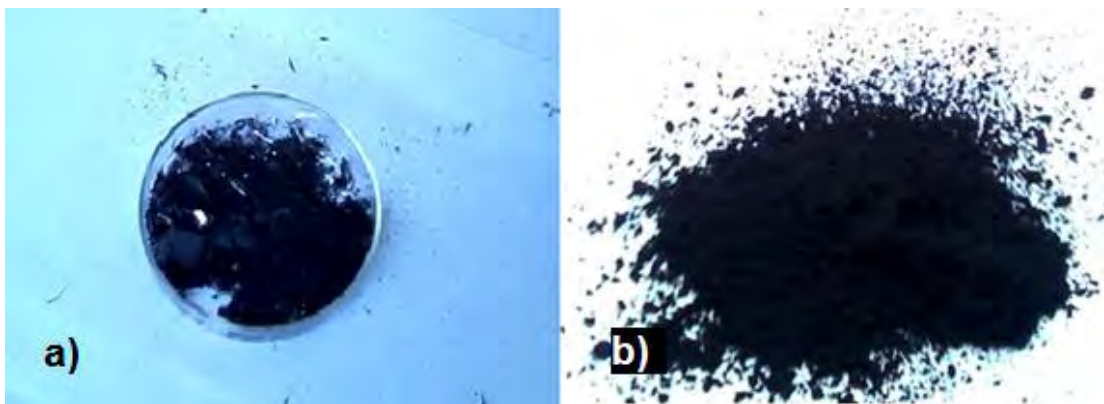


Figura 13 Material obtenido. a) experimento 1, b) experimento 3

El peso del material adherido al tubo de cuarzo del experimento 4, 5 y 6 fue de 0.5689, 0.0188 y 0.4771 g respectivamente.

Los resultados de los experimentos realizados en el reactor CVD2 se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los experimentos con reactor CVD2.

Experimento	Benceno consumido. ml	Material obtenido. g	Observaciones
7	9	0.0165	Se obtiene polvo color negro.
8	7.5	0.1708	Se obtiene polvo color negro.

La baja cantidad (0.0165 g) de material obtenido en el experimento 7 es debido a la poca superficie de la barra sólida de acero inoxidable.

En el experimento 8 se aumentó el área del catalizador utilizando un tubo de acero inoxidable de mayor diámetro, logrando una deposición de 0.002 gr/cm^2 . El material se depositó solamente en el catalizador.

4.1.2 Obtención de composito PSOH-CNTs.

Después de vaciar el contenido en cajas Petri, no se mostraban fases claras en las mezclas (Fig. 14a); al secar el material completamente, se notó un material heterogéneo (Fig. 14b). El espesor de las películas fue de $100 \mu\text{m}$. Conforme aumentó la concentración de CNTs, se pudo observar una opacidad en las muestras.

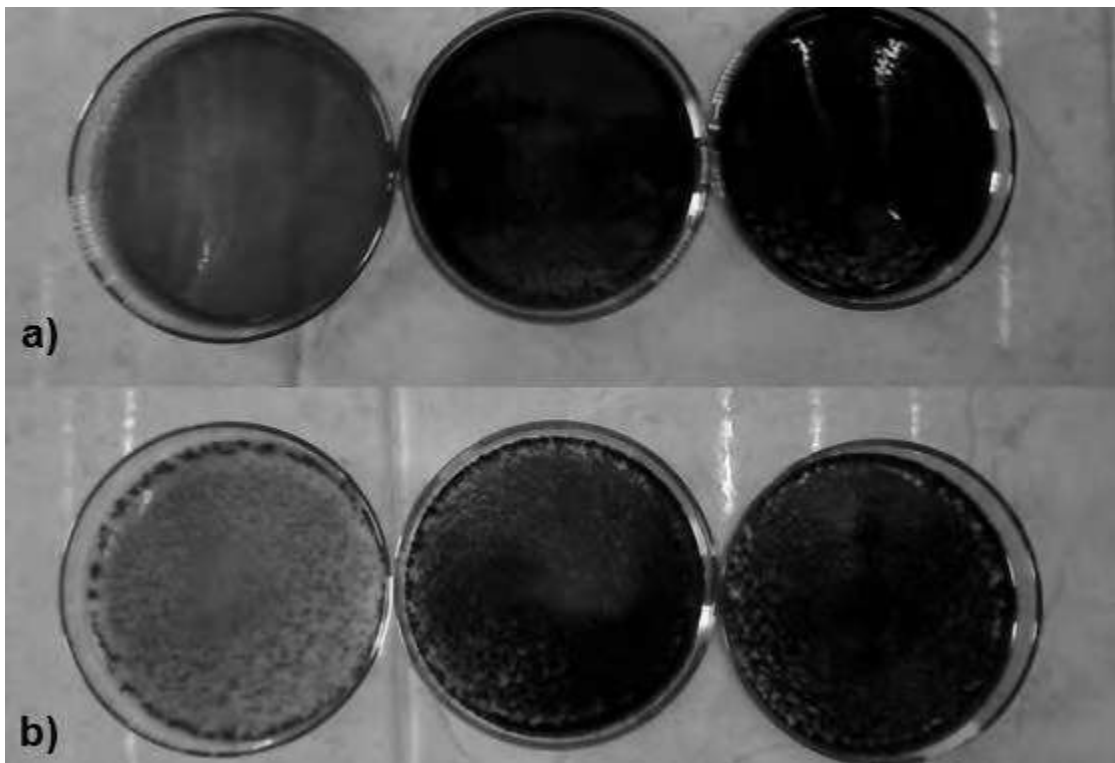


Figura 14. Compositos PSOH-CNTs. a) con solvente, b) secos.

Se obtuvieron 21 muestras sobre los portaobjetos; con un espesor de película de 5μ aproximadamente. Se obtuvo el peso del material adherido a cada una de ellos en un área de 152 mm^2 . La gráfica de medias de peso en los portaobjetos permite

observar que no hay una diferencia significativa en la cantidad de material adherido, utilizando un nivel de confianza del 95%.

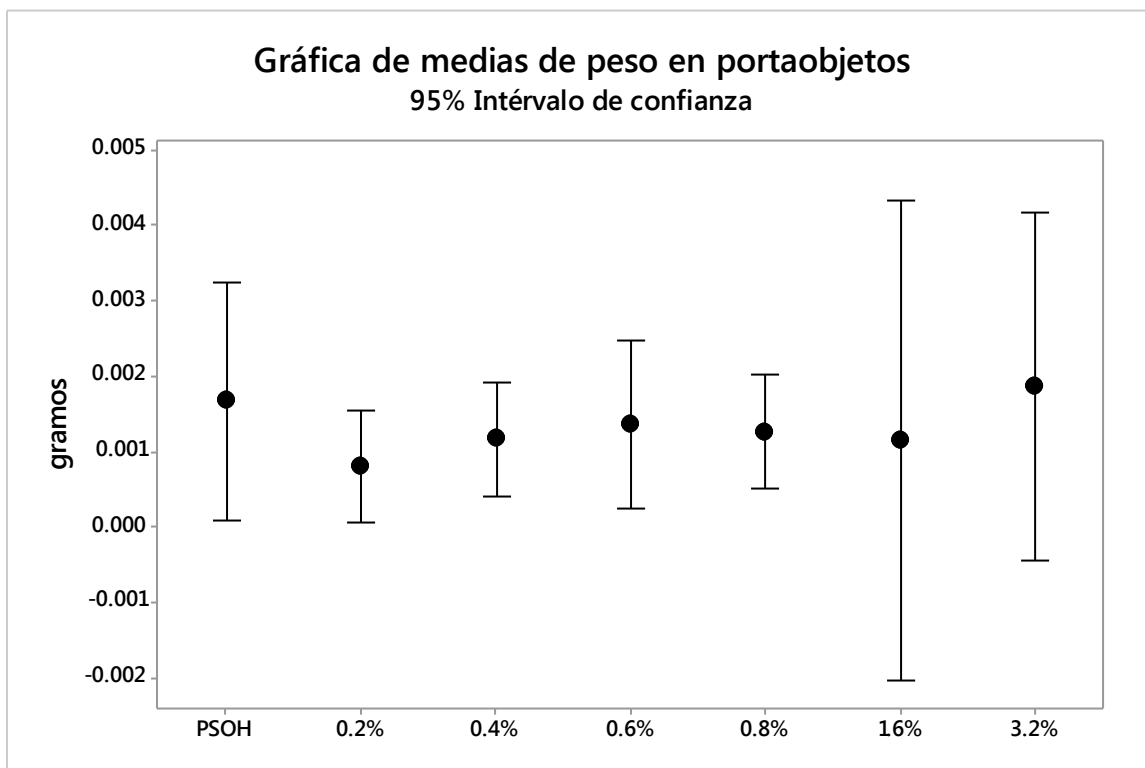


Figura 15. Medias de peso de películas de compuesto PSOH-CNTs.

4.2 Caracterización de materiales.

4.2.1 SEM

a) CNTs

Se caracterizaron por SEM las muestras obtenidas en los experimentos 1,3,4,6,7 y 8 para obtener su morfología y dimensiones.

En las muestras obtenidas del experimento 1 de obtención de CNTs, se observaron formaciones de nanotubos en forma de bosque, con longitudes de hasta $167\ \mu\text{m}$ y con diámetros en promedio de $92\ \text{nm}$ (Fig. 16a y b), mostrando impurezas en la muestra; esto puede ser debido a la mayor cantidad de tiempo utilizado en la síntesis.

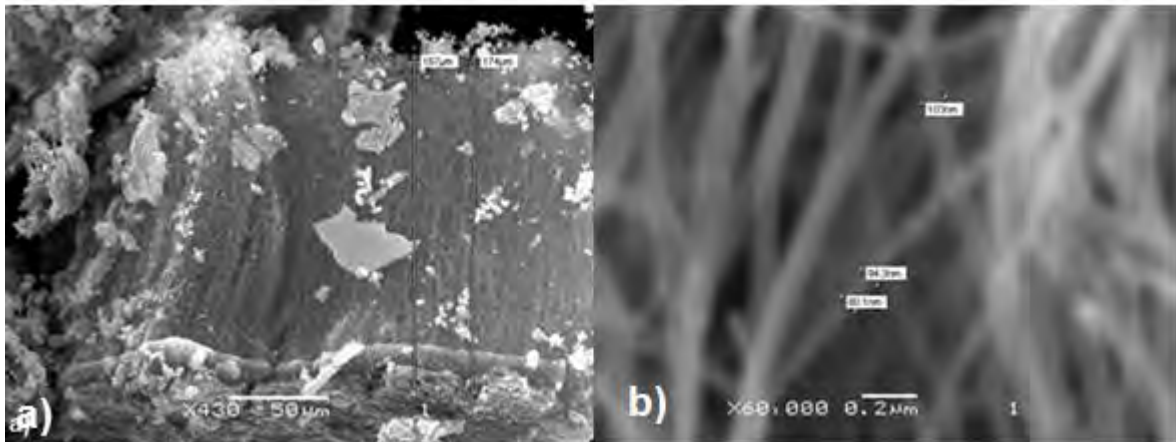


Figura 16. CNTs experimento 1, a) longitud, b) diámetro.

En el experimento 3 se observó en general una menor cantidad de impurezas, así como una mayor cantidad de bloques con nanotubos, los cuales tienen una base a partir de donde crecen de manera alineada (Fig. 17a). En la Fig. 17b se muestra un panorama general de toda la muestra, en donde podemos ver las bases de nanotubos en la muestra. Las longitudes menores de CNTs encontradas fueron de $28\ \mu\text{m}$ y sus diámetros en general son de $60\ \text{nm}$, hay bloques con longitudes grandes, donde se observa un apilamiento debido al gran tamaño y flexibilidad de los nanotubos (Fig. 17c), lo que no permitió su medición.

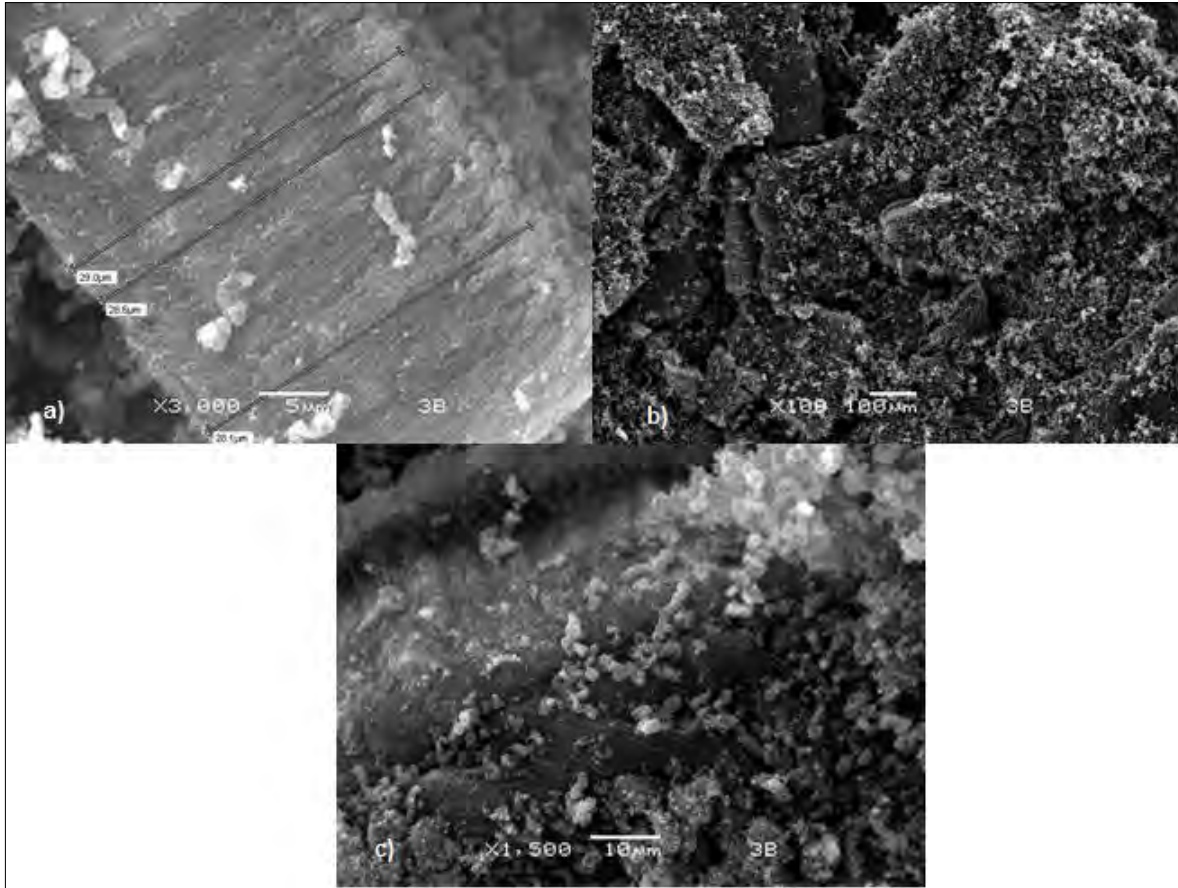


Figura 17. CNTs experimento 3: a) longitud, b) vista general, c) apilamiento.

En la Fig. 18 se muestran algunas estructuras encontradas del centro del tubo del experimento 4, en ellas se observan tubos de gran diámetro y diferentes nanoestructuras de carbono; la formación de CNTs helicoidales han sido reportadas también por [56], que utilizaron etanol como precursor orgánico. Por otro lado, las muestras extraídas de la pared del tubo de la misma muestra, tuvieron una mayor cantidad de conjuntos de nanotubos de carbono.

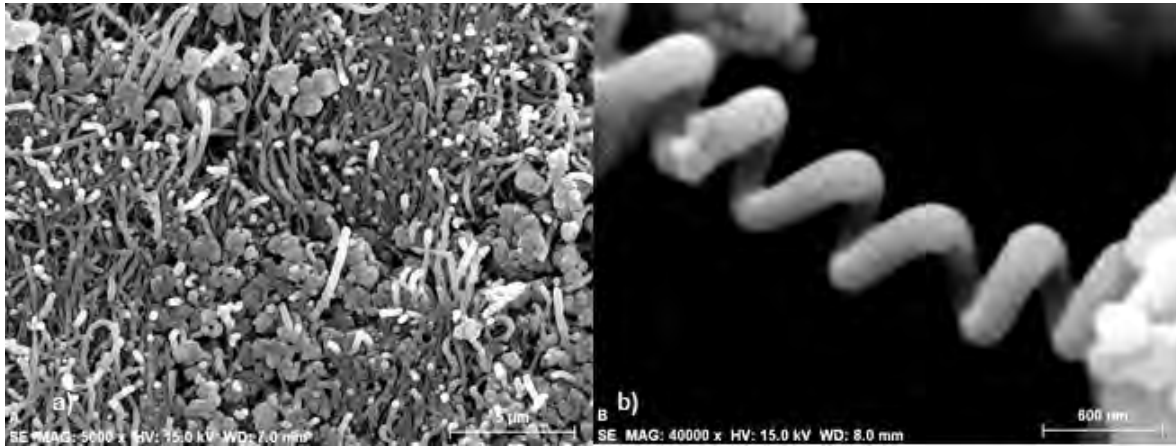


Figura 18. CNTs experimento 4: a) tubos de gran diámetro, b) espiral.

En las muestras provenientes del experimento 6, se encontró una gran cantidad de nanotubos con crecimiento paralelo, con una longitud de hasta 118 μm (Fig. 19a) y diámetros similares a los encontrados en las muestras del experimento 3 (Fig. 19b). Se observan también algunas impurezas que se encuentran generalmente en los bosques de nanotubos sintetizados por el método de CVD. Las micrografías mostraron nanotubos con morfología parecida a los obtenidos por Román y por Gómez en un reactor CVD [37, 57]

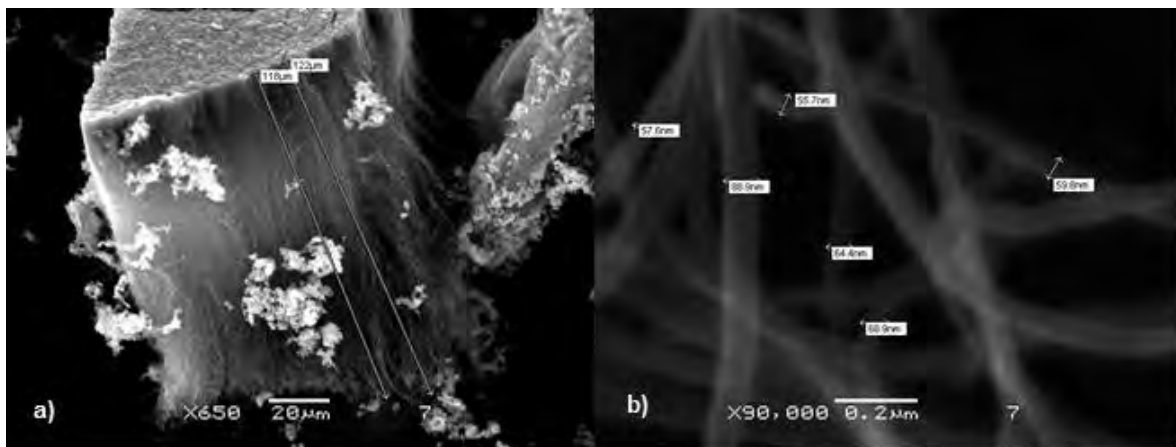


Figura 19. CNTs experimento 6: a) longitud, b) diámetros.

Los CNTs obtenidos en el reactor CVD2 mostraron características morfológicas similares entre ellas. En las muestras del experimento 7 encontramos nanotubos de carbono multicapa con diámetros desde 77 hasta 100 nm y sin

empaquetamiento; encontrando diferencias con los obtenidos en las síntesis que utiliza el precursor organometálico como fuente de catalizador. Se observan menores impurezas y un ordenamiento embrollado; no fue posible medir su longitud Fig 19.

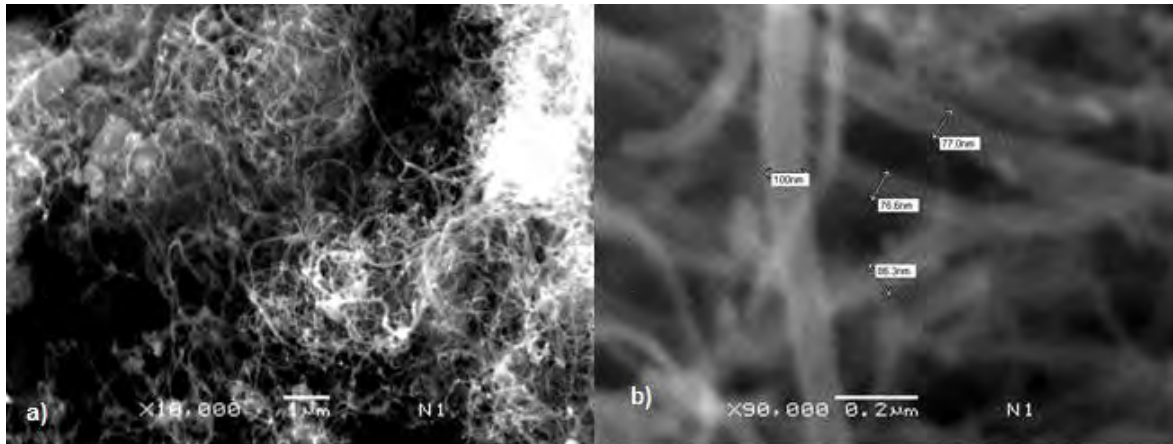


Figura 20. CNTs experimento 7: a) crecimiento embrollado, b) diámetros.

El aumentar la superficie del sustrato de acero inoxidable para obtener una mayor deposición de CNTs aumentó también la cantidad obtenida, conservando las características morfológicas del experimento 7; la Fig. 21 muestra un crecimiento de nanotubos embrollado y un amplio rango de diámetros que llegan hasta los 119 nm (Fig. 21b). Se midió la longitud aproximada de un cúmulo de CNTs (Fig. 21a) obteniendo una longitud aproximada de 36 μm .

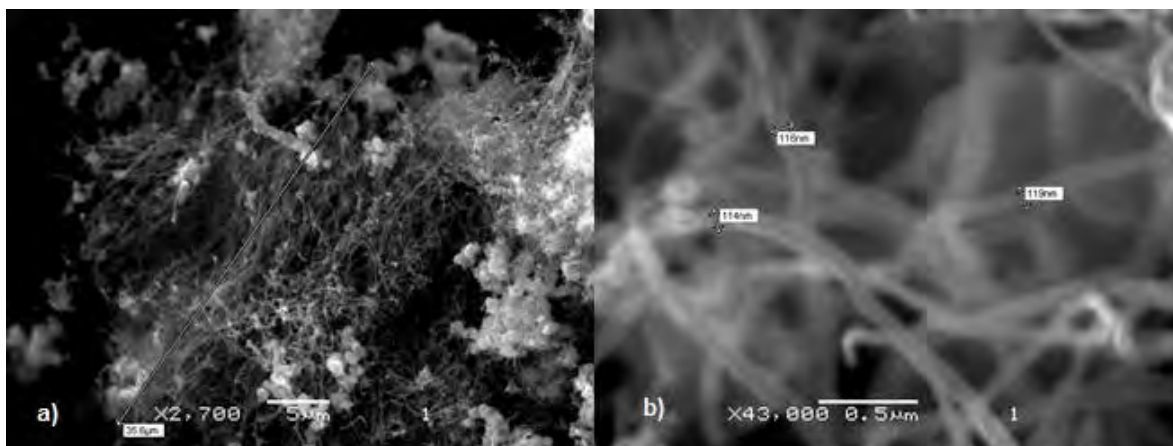


Figura 21. CNTs experimento 8: a) crecimiento embrollado, b) diámetros.

b) COMPOSITO PSOH-CNTs

La Fig. 22 proviene de un compuesto con 0.8% wt de CNTs. La morfología se pudo observar por SEM sin necesidad de utilizar un recubrimiento, lo que demuestra cierto grado de conductividad en el polímero. Para realizar estas observaciones la energía del haz se disminuyó de 20 a 5 kV, debido a que comenzaba a degradarse la película. Se percibe una superficie homogénea en la micrografía de la película, lo que sugiere una buena incorporación de los materiales.

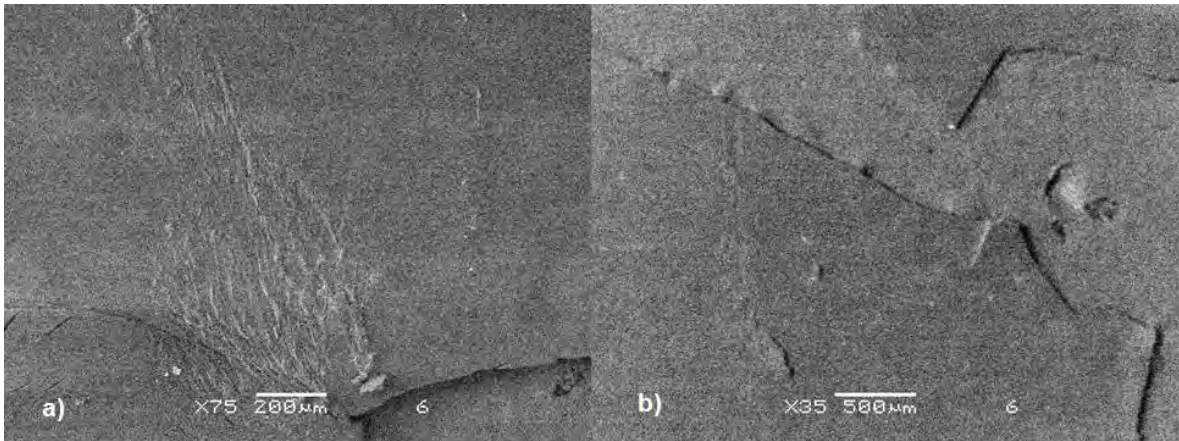


Figura 22. Composito PSOH-CNTs

4.2.2 Espectroscopía de energía dispersa.

a) CNTs

Diferentes análisis puntuales y por sectores mostraron los elementos presentes en las muestras y la cantidad de cada uno de ellos. La mayor parte de los análisis puntuales se realizaron en los CNTs como el que se muestra en la Fig. 23a, obteniendo en general carbono y hierro en los CNTs del reactor CVD1, alcanzando el carbón una cantidad de hasta 98.59%. Cuando el análisis se realizó sobre los productos secundarios del material de la muestra, encontramos otros elementos como es el oxígeno, hierro y silicio, provenientes posiblemente del catalizador y del tubo de cuarzo (Fig. 23b).

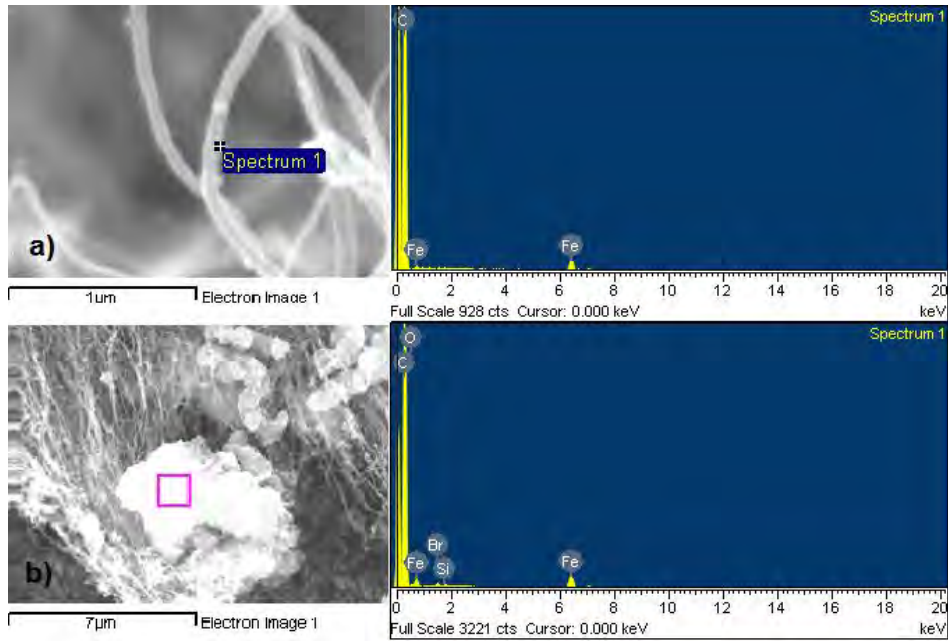


Figura 23. EDS CNTs por CVD1: a) nanotubo, b) impureza.

Los CNTs formados en el reactor CVD2, muestran elementos similares a los encontrados en el primer reactor, con diferencia en su proporción y con oxígeno en la mayoría de ellos (Fig. 24). Las impurezas en estas muestras contienen además Niquel y Cromo en proporciones muy pequeñas; estos elementos son parte del acero inoxidable AISI 304 [58].

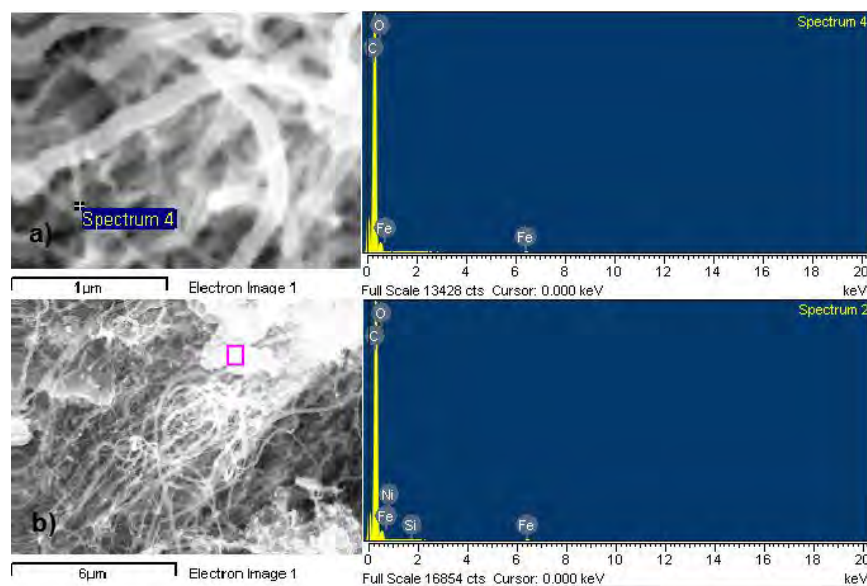


Figura 24. EDS CNTs por CVD2. a) nanotubo, b) impureza

En la tabla 6 se muestra el promedio de porcentaje atómico de los elementos encontrados en los CNTs de los reactores CVD1 y CVD2.

Tabla 6. Porcentaje atómico promedio de los CNTs obtenidos por EDS.

Elemento	CVD1	CVD2
Carbono	94.20%	88.80%
Oxígeno	4.58%	10.87%
Hierro	1.03%	0.29%
Silicio	0.02%	0.02%

No en todas las muestras del reactor CVD1 hay presencia de oxígeno, es posible que este elemento se atrape en ellas durante el enfriamiento, ya que la válvula de flujo de Ar se cierra al momento de apagar los hornos, y el oxígeno puede filtrarse debido a que el reactor no es completamente hermético. Se encontró una menor cantidad de hierro en las muestras obtenidas en el reactor CVD2, después de tratar los CNTs con ácidos y realizar este estudio nuevamente, Morsy et al. encontraron que el hierro se puede remover de las muestras [59].

4.2.3 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier.

a) CNTs

Los CNTs obtenidos por ambos reactores se mantuvieron 48 hrs en la estufa de vacío a una temperatura de 62° C antes de realizar este análisis. En la Fig. 25 se muestran los espectros de los CNTs obtenidos por los dos reactores CVD utilizados. Debido a que esta técnica trabaja mejor con moléculas polares, las señales de absorbancia no son pronunciadas, sin embargo, se encuentran los picos correspondientes a nanotubos de carbono. Las señales a 3054 y 3051 cm^{-1} corresponden al estiramiento de $\text{sp}^2 = \text{C-H}$ en anillos aromáticos [54]; los encontrados a 2896 y 2867 cm^{-1} son consistentes con las vibraciones de

estiramiento de C-H_x de hidrógeno absorbido químicamente de varias formas, presente en las películas de carbono [60, 61]. En la región comprendida entre 1750 y 1550 cm⁻¹, las crestas pueden ser asignadas al estiramiento de C=C en anillos aromáticos [62]. Las vibraciones de C-H fuera del plano son encontradas en la región de 900 a 600 cm⁻¹ [63].

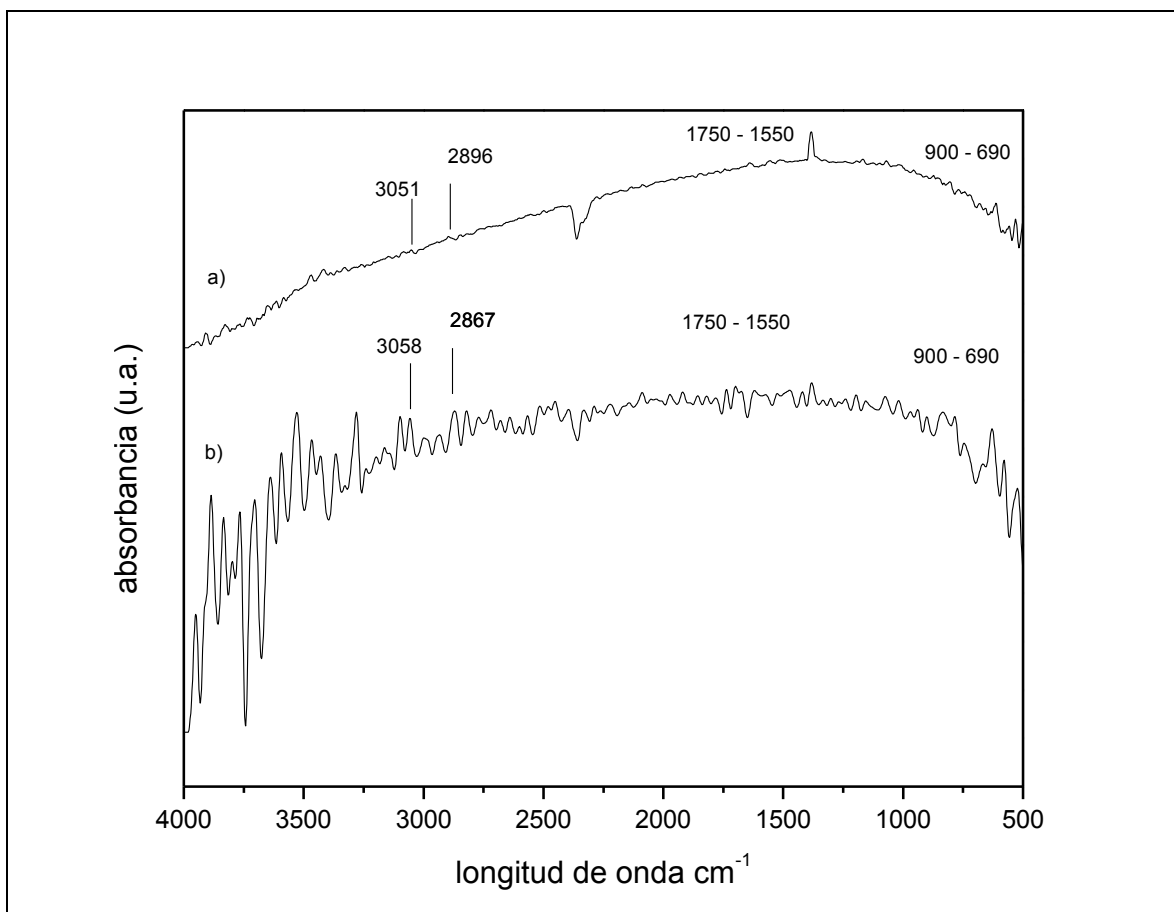


Figura 25. FTIR de CNTs. a) CVD1, b) CVD2

b) PSOH

El poliestireno es un material utilizado para calibrar los equipos FTIR, por lo que sus picos se encuentran bien definidos [64], teniendo solo algunas diferencias con los oligómeros de PSOH. En la Fig. 26 se presentan los espectros del PSOH obtenidos por FTIR.

A 3582 y 3442 cm^{-1} se observa la presencia del OH, teniendo enlaces intramoleculares con el oligómero, su baja intensidad puede indicar poca concentración de este grupo en la muestra. Se encuentran las bandas correspondientes a la vibración asimétrica del grupo metilo (CH_3) a 2927 cm^{-1} y la vibración simétrica del grupo etilo (CH_2) a 2850 cm^{-1} . Las bandas por sobretono del grupo benceno monosustituido se encuentran entre 2000 y 1700 cm^{-1} . Se puede observar la absorción típica del grupo alqueno $\text{C}=\text{C}$ a 1601 cm^{-1} ; a una menor longitud de onda (1448 cm^{-1}) encontramos el espectro de la tensión asimétrica producida por el grupo metileno (CH_2). La señal a 1371 cm^{-1} puede deberse a la vibración por deformación en el plano del grupo OH.

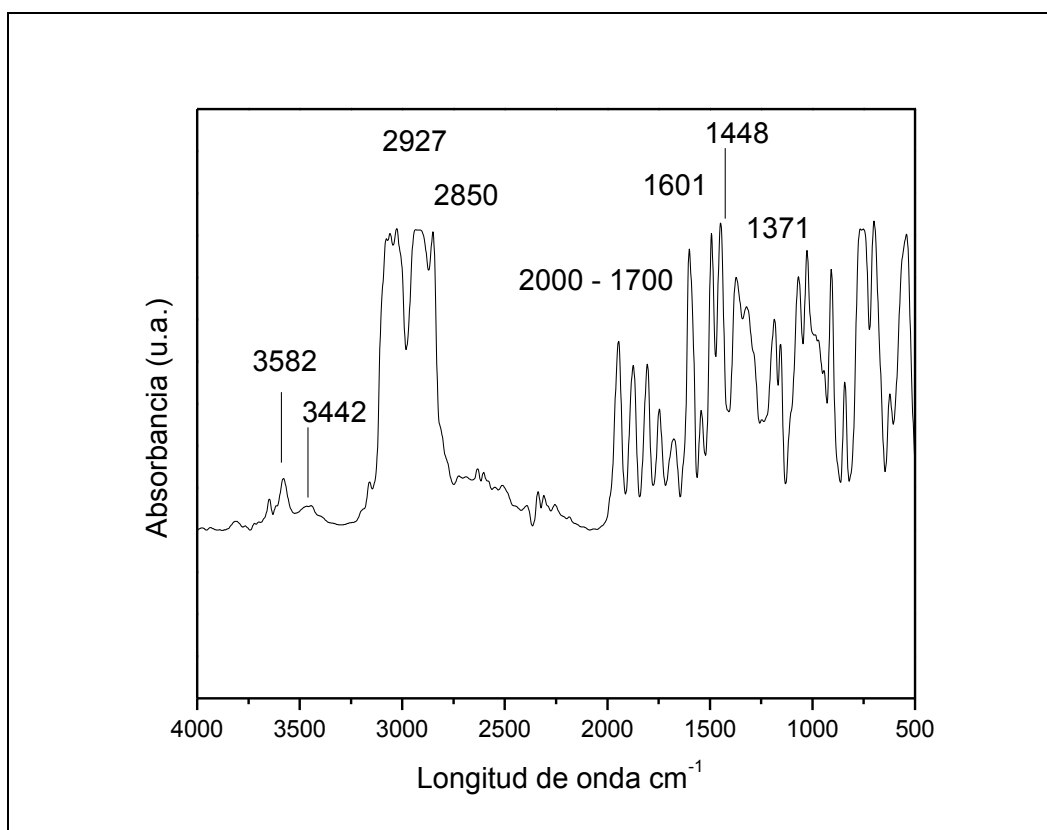


Figura 26 FTIR de PSOH.

c) Compositos PSOH-CNTs

En la Fig. 27 se muestran los espectros del PSOH y de los compositos PSOH-CNTs, con 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8% wt de concentración de nanotubos. Las bandas características de todos los compositos muestran similitud, con un cambio en la intensidad de absorción; Hoult et al. sugieren que estos cambios pueden deberse al tamaño espesor de las películas [64].

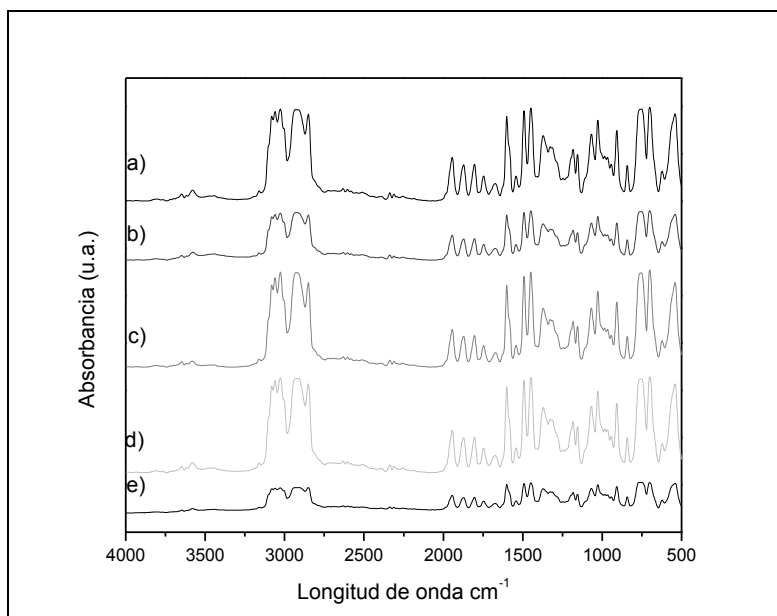


Figura 27. FTIR de compositos y PSOH: a) PSOH, b) 0.2 %wt, c) 0.4 %wt, d) 0.6 %wt, e) 0.8 %wt

En la Fig. 28 se muestra la comparación de la mezcla con mayor concentración de nanotubos y el PSOH puro. Las intensidades de las bandas se encuentran a la misma longitud de onda que en los oligómeros; encontrando vibraciones asimétrica de CH₃, simétrica y asimétrica de CH₂ y también el grupo alqueno C=C con diferencia en la intensidad de la absorbancia. El grupo OH es el que parece disminuir, pero no muestra desplazamientos. Las mezclas pueden tener interacciones de Van der Waals que no se reflejan por FTIR.

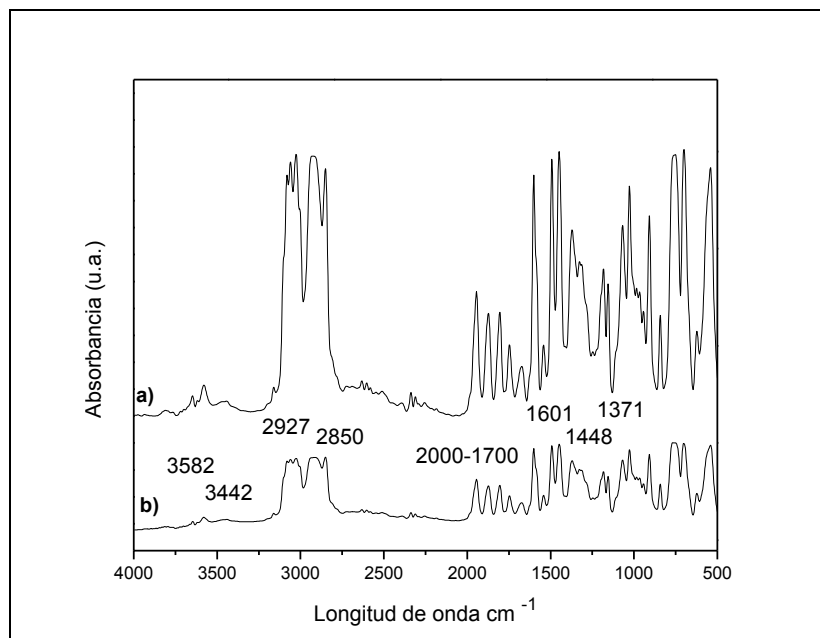


Figura 28. FTIR: a) PSOH, b) PSOH-CNTs 0.8% wt.

4.2.4 Espectroscopía Raman

a) CNTs

Esta técnica es más utilizada para encontrar el espectro de los nanotubos de carbono. En la Fig. 29 se observan las bandas características de los CNTs en las muestras obtenidas por ambos procesos de deposición (con núcleo de acero y con precursor organometálico), con espectros en lo general similares. La línea D puede ser observada a 1341 y 1343 cm^{-1} asignada a grafito residual mal organizado, la banda G (1574 y 1571 cm^{-1}) corresponde a la división de la E2g del modo de estiramiento de grafito; la banda D' se observa como un pequeño hombro en ambas muestras cerca de 1610 de la línea G [65]. El modo G' puede ser observado a 2686 y 2680 cm^{-1} , todas estas bandas características han sido reportadas por Belin et al. [66]. La relación de la intensidad de las bandas D/G observadas en las muestras del segundo reactor sugiere una mayor cantidad de defectos.

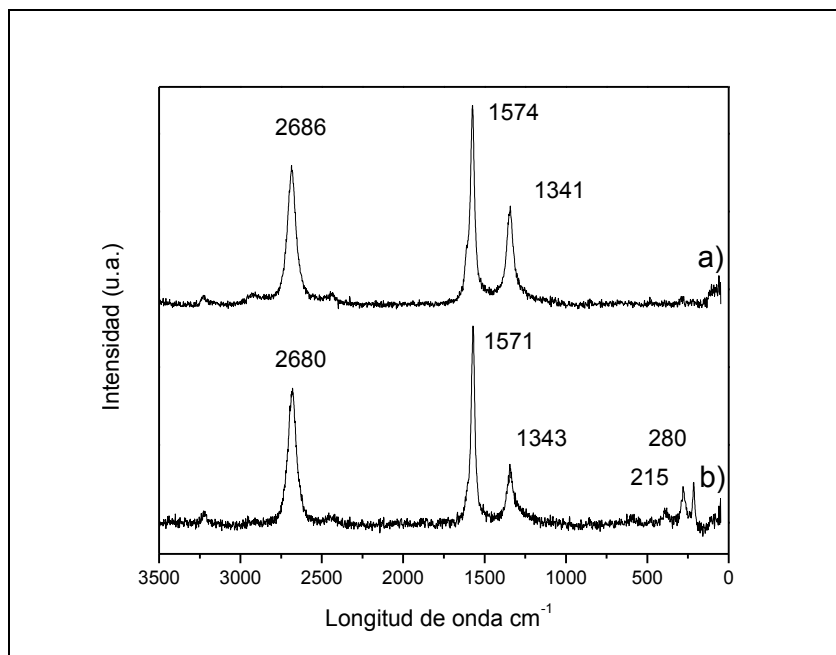


Figura 29. Raman de CNTs: a) CVD Núcleo de acero b) Precursor organometálico.

La similitud del ancho de las bandas G y G' puede ser utilizada para indicar diámetros parecidos en los CNTs obtenidos por ambos procesos [67].

b) PSOH

Con la espectroscopía Raman se localizaron varias señales propias del poliestireno en el PSOH (Fig. 30), ya que tienen la misma estructura, se mencionan algunas a continuación. La encontrada a 3053 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los carbonos en el anillo bencénico de la molécula; la señal a 2971 cm^{-1} es debida al estiramiento de C-C; las intensidades a 1600 cm^{-1} pertenecen al estiramiento de CH y a 1001 cm^{-1} se reconoce la flexión asimétrica en el plano de CH en el anillo bencénico [68].

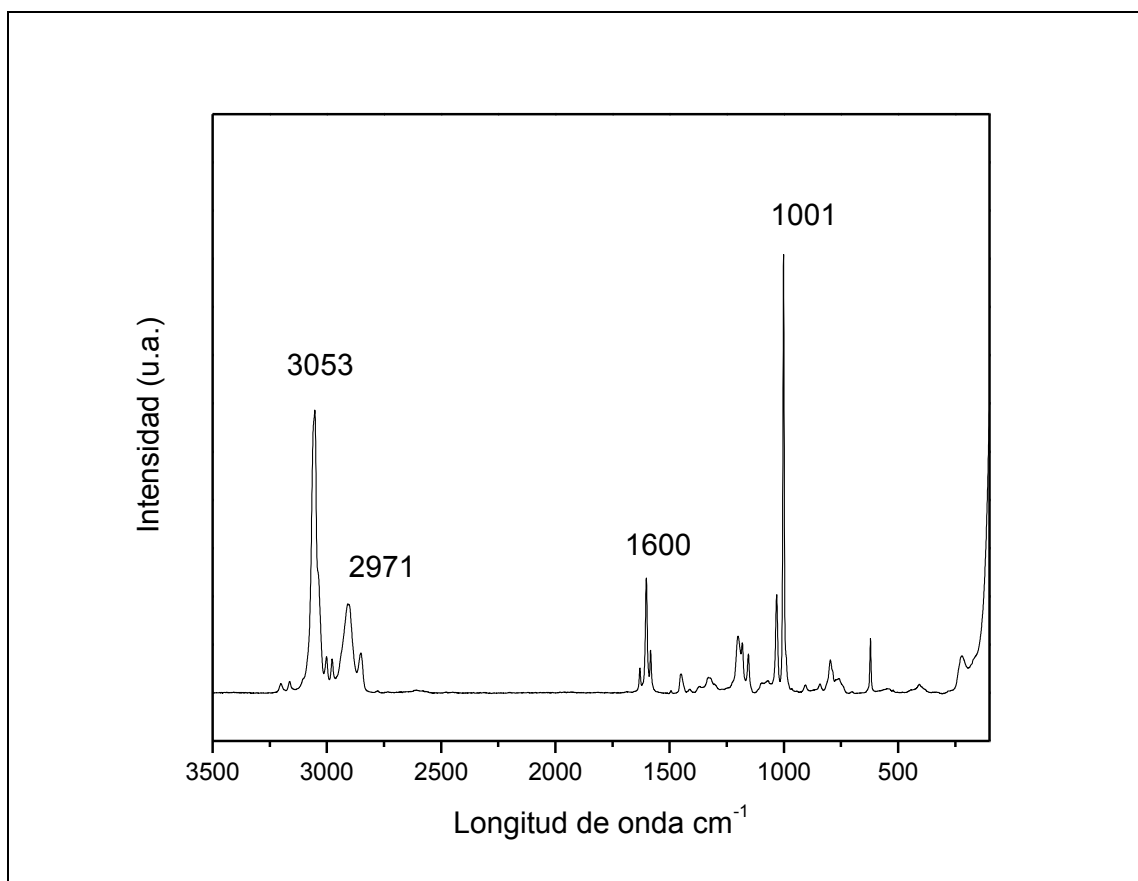


Figura 30. Raman del PSOH.

4.2.5 Difracción de Rayos X

El patrón de rayos X de los CNTs se muestra en la Fig. 31. El pico encontrado a 26.5° observado en la difracción de ambas muestras se atribuye a la estructura hexagonal de grafito (002), característica de los nanotubos de carbono [69].

El incremento en la intensidad del pico característico en las estructuras obtenidas con el centro catalítico de acero inoxidable, indica una mayor cristalinidad en estas muestras [66, 70].

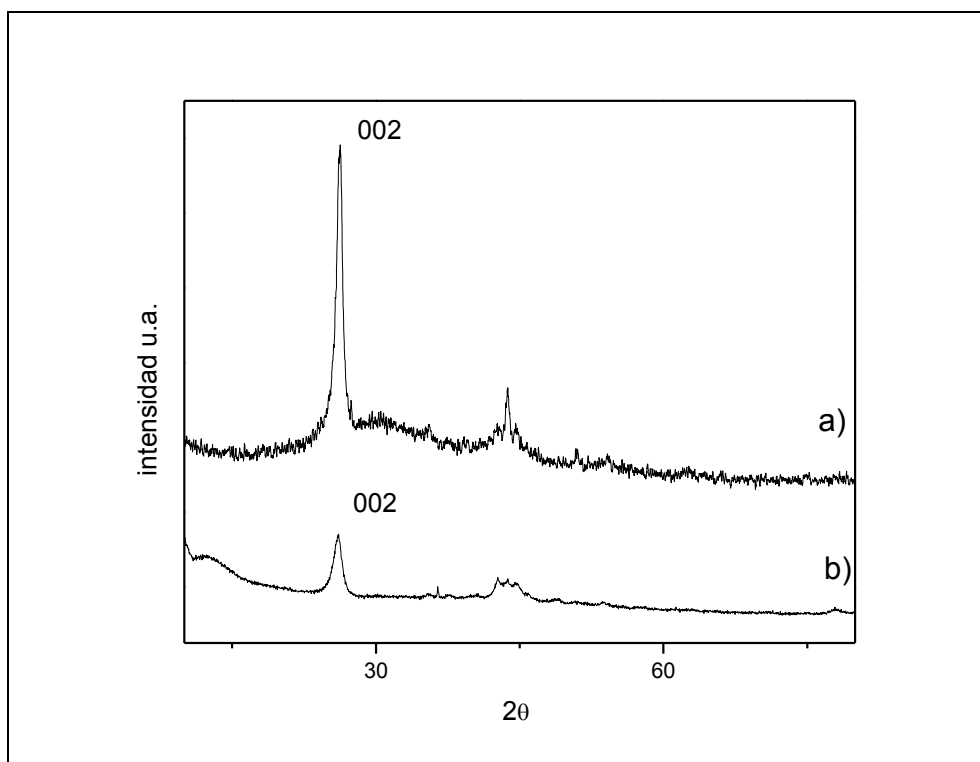


Figura 31. XRD CNTs: a) Ferroceno, b) Acero inoxidable.

4.2.6 Espectroscopía UV – Vis

En la Fig. 32 se muestra el espectro UV-vis medido desde los 350 cm^{-1} hasta los 900 cm^{-1} comparando el PSOH y los compositos con 0.8% y 3.2% de concentración de CNTs. Se observa que el PSOH y el composito con solo 0.8% en peso de nanotubos de carbono alcanzan valores similares de transmitancia en el visible (cercanos a 80%), mientras que con la mayor concentración disminuye hasta tener un valor cercano al 40%. Las propiedades ópticas del material pueden ser afectadas por la concentración, así como también por el método de preparación como lo menciona [5].

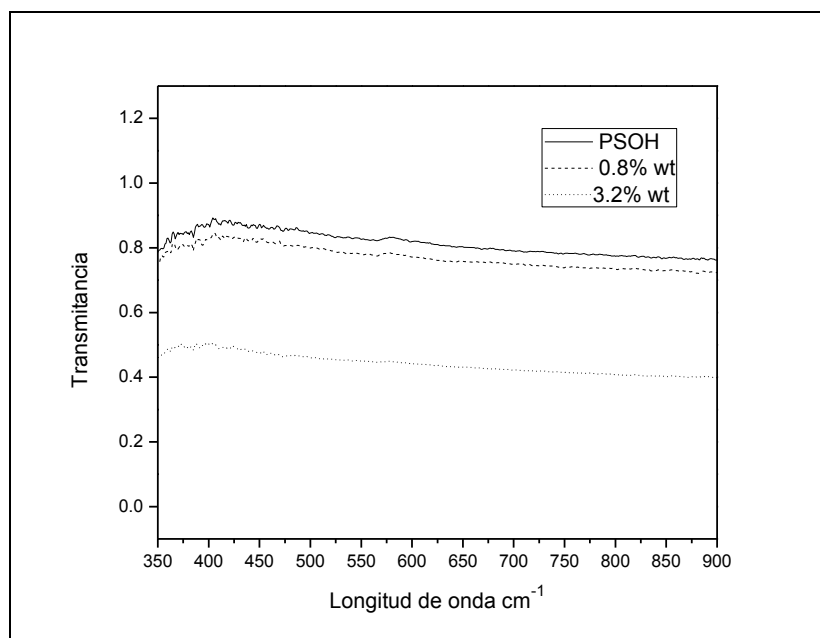


Figura 32. Espectro UV-vis: PSOH y composites con 0.8% y 3.2% wt.

4.2.7 Resistividad

El PSOH es un polímero aislante, sin embargo al adicionarle CNTs, muestra conductividad. La resistividad de los composites PSOH-CNTs se observa en la Fig. 33, encontrando una disminución de la misma al aumentar la concentración de nanotubos.

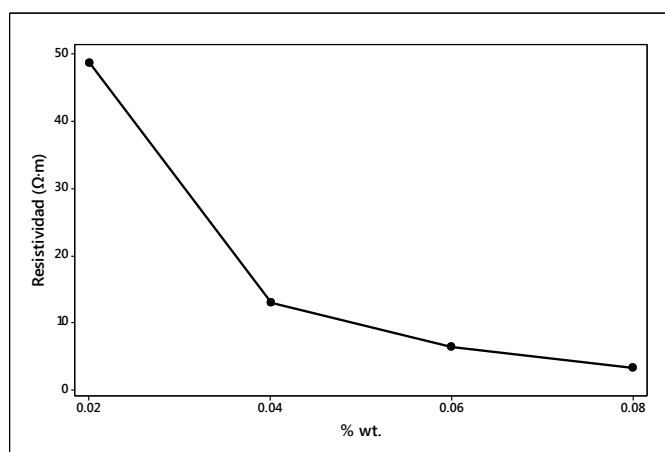


Figura 33. Resistividad de los composites PSOH-CNTs.

La resistencia alcanzada con una concentración de 0.8% es similar a la obtenida por Jung et al., en donde proponen utilizar las películas delgadas para sustituir recubrimientos de óxido de indio y estaño en vidrios de automóviles, como una de las muchas aplicaciones de los nanotubos de carbono [71].

4.2.8 Microdureza Vickers

Por Microdureza vickers, se pudo observar el efecto de la concentración de CNTs en el PSOH. En la Fig 34 se muestra la huella del indentador en el polímero, la cual presentó un tamaño similar en comparación a la obtenida del compuesto con una baja concentración de CNTs (0.02 wt%) a una carga de 0.001 Kgf (Fig. 34b). Esto es relacionado a las propiedades mecánicas predominantes del PS, debido a su estructura reticulada.

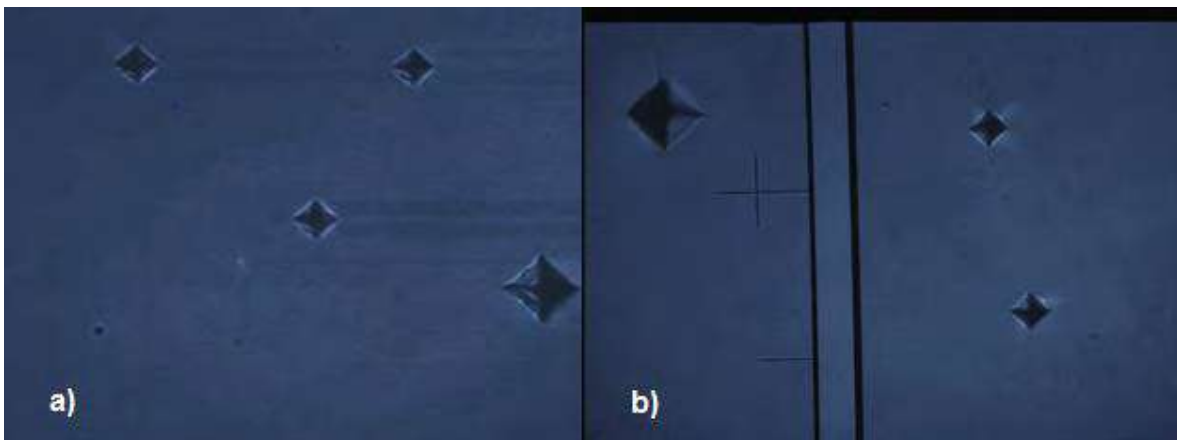


Figura 34. Comparación de la huella de indentación a 0.001 Kgf: a) PSOH, b) PSOH-CNTs 0.2% wt.

En la Fig 35 se muestra la huella trazada por el indentador a 0.003 Kgf sobre el compuesto con 3.2 % wt de CNTs a través del microscopio óptico (MO), en donde la huella presenta un contorno definido y exhibe fisuras al contorno externo.

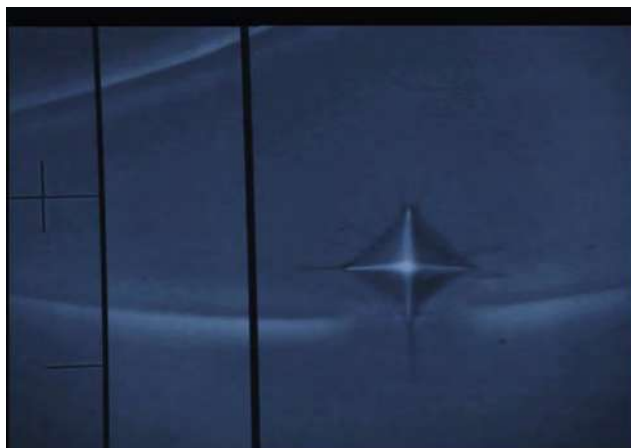


Figura 35. Huella de indentación a 0.003 Kgf con una concentración de 3.2% wt.

Para el compuesto con 0.8 % wt de CNTs con una carga de 0.005 Kgf, (Fig. 36a) se pudo observar la acumulación de CNTs en la matriz del polímero, sin embargo, la huella de indentación conserva una forma definida, lo cual sugiere que aun no siendo homogénea la dispersión de los nanotubos de carbono no se ve afectado el comportamiento mecánico de los compositos.

Como se puede observar en la Fig 36b, los compositos con la misma concentración de CNTs (0.8 wt%) pero con una carga de 0.01 Kgf, presentan un tamaño de huella ligeramente mayor que la obtenida con 0.005 Kgf; así también se destaca el halo al contorno de la huella lo cual es debido al efecto plástico de desplazamiento de energía que permite soportar mayores esfuerzos de carga.

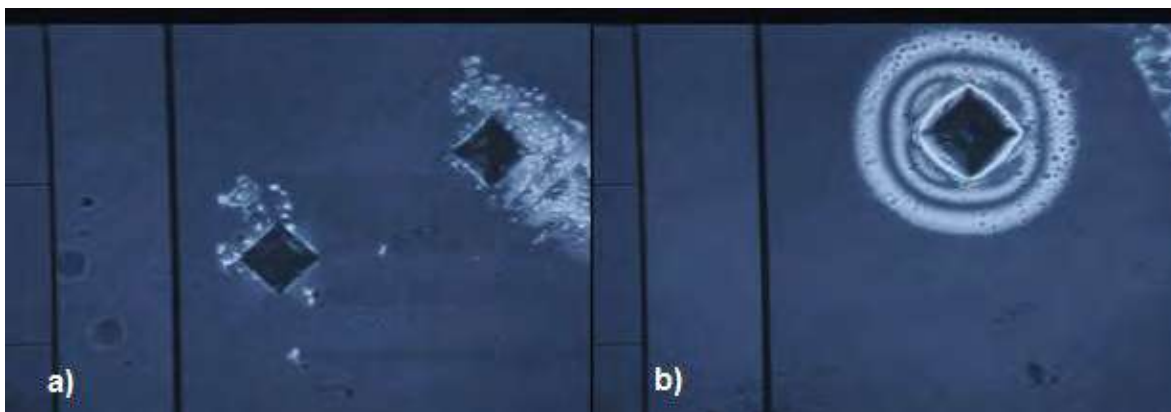


Figura 36. Huella de indentación para compuesto con 0.8% wt: a) carga de 0.005 Kgf, b) carga de 0.01Kgf.

En la Fig. 37a se muestra la huella de indentación a 0.025 Kgf sobre los compositos con 0.4% wt. de CNTs, en donde se aprecian fisuras en los vértices de la huella, las cuales se delimitan por el halo que se forma desde menores concentraciones, soportando mayores cargas, lo cual sugiere que los compositos muestran desplazamientos de energía de deformación en función de la concentración de los nanotubos.

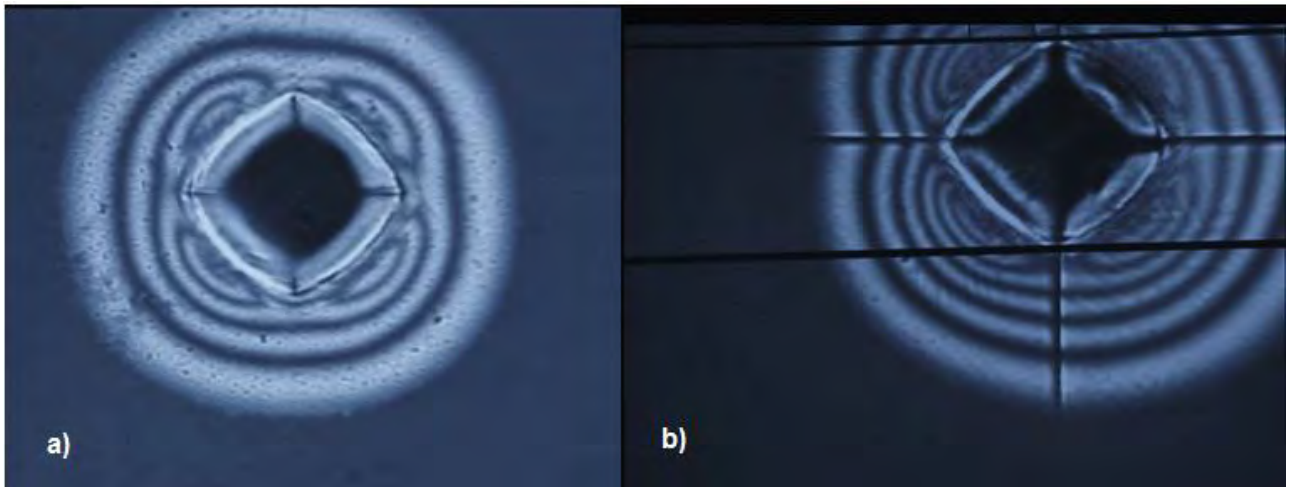


Figura 37. Huella de indentación: a) composito 0.4% wt a una carga de 0.025 Kgf, b) PSOH a una carga de 0.05 Kgf.

Al analizar el comportamiento del PSOH en la Fig. 37b, se observa que con una carga de 0.05 Kgf, el desplazamiento de energía de deformación se expande en forma de halo al contorno de la huella de indentación de forma simétrica, adicionalmente se observa que en los vértices se promueven fisuras que se prolongan en la parte externa de la huella. Lo anterior indica que a esta carga el polímero presenta una respuesta característica de plasticidad del PS.

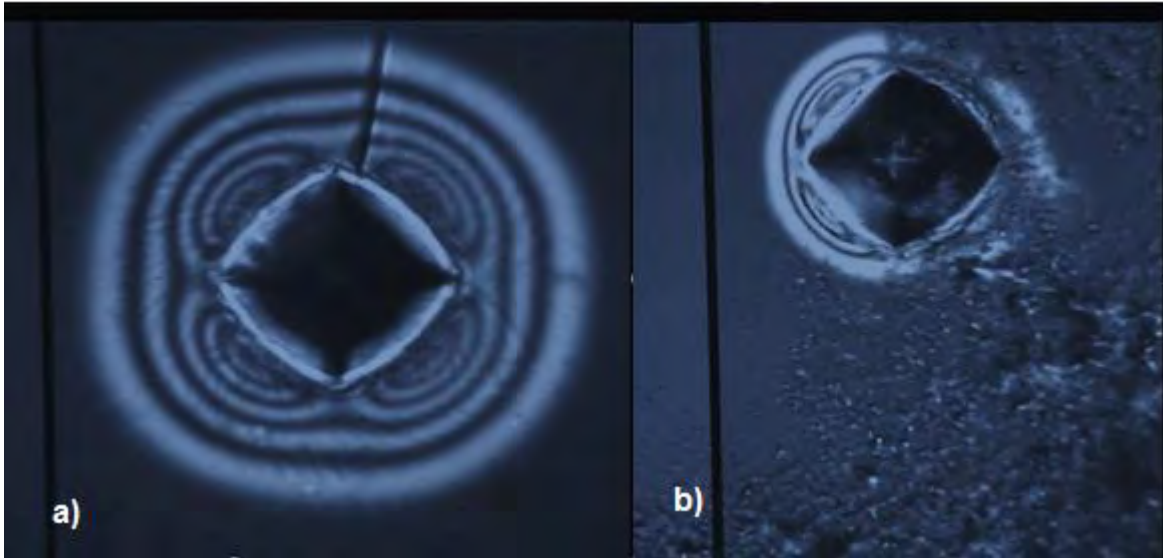


Figura 38. Huella de indentación a 0.05 Kgf: a) concentración de 0.04% wt, b) concentración de 3.2% wt.

Al comparar la huella registrada a una carga de 0.05 grf del polímero pristino (Fig. 37b) y del compuesto con 0.04% wt de CNT (Fig. 38a), se puede observar la similitud del comportamiento mecánico que sigue un patrón de difusión de energía de deformación, sin embargo al incrementar la concentración los CNTs a 3.2% wt, afectan la resistencia a la dureza que se había alcanzado a menores concentraciones, como se puede observar en la Fig. 38b, el halo de dispersión de energía se ve afectado a concentraciones mayores, mostrando también una aglomeración de CNTs y una clara presencia de dos fases.

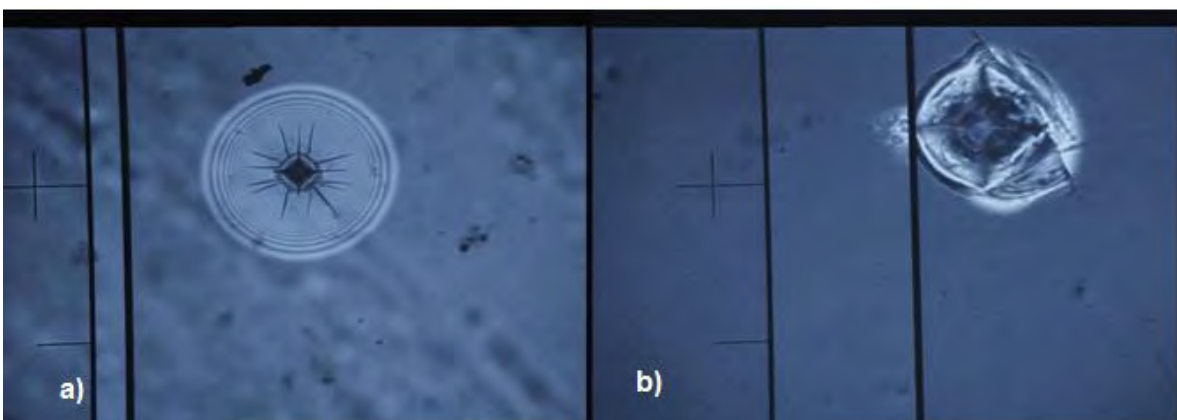


Figura 39. Huella de indentación a 0.1 Kgf: a) concentración de 0.4% wt, b) concentración de 0.6% wt.

En la Fig. 39a se observa el incremento de las fisuras alrededor de la huella, así como también el halo circular, lo que sugiere que a mayores cargas (0.1 Kgf) y bajas concentraciones de CNTs (0.4% wt.) se pierde la resistencia a la deformación, aunque la matriz polimérica ejerce un efecto de plasticidad. Lo anterior se corrobora al analizar los composites con 0.6% wt de CNTs , en donde la huella se deforma y se pierde la plasticidad del composite.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) completamente al azar. En donde la variable respuesta fue la dureza y se analizaron los factores de estudio: carga y concentración con 5 y 7 niveles respectivamente.

Los resultados se muestran en la tabla 7, donde nos indica que con un nivel de confianza del 95%, las cargas y las concentraciones de CNTs tienen un efecto significativo sobre la dureza debido a que el valor P es menor a 0.05; también se observa que hay interacciones entre las cargas y las concentraciones.

Tabla 7 ANOVA de los datos de dureza de los composites.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
CARGAS	2257.44	4	564.36	76.10	0.0000
CONCENTRACIONES	521.112	6	86.852	11.71	0.0000
INTERACCIONES					
CARGAS*CONCENTRACIONES	750.165	24	31.2569	4.21	0.0000
RESIDUOS	519.102	70	7.41574		
TOTAL (CORREGIDO)	4047.82	104			

Utilizando el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher, se muestra cuáles medias son significativamente diferentes de otras cuando variamos la carga aplicada sobre las películas delgadas. En la tabla 8 y la Fig. 40 se muestran los resultados de este procedimiento de comparación.

Tabla 8. LSD variando las cargas con un 95% de confianza.

Cargas Kgf	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
0.001	21	16.3	0.594248	X
0.003	21	19.1	0.594248	X
0.005	21	20.2	0.594248	XX
0.01	21	21.8	0.594248	X
0.025	21	30.0	0.594248	X

Como se puede observar en la figura 40, el valor de la dureza aumenta conforme se aumenta la carga, obteniendo las cifras más altas a 0.025 Kgf. Los valores de la dureza de las cargas de 0.03 a 0.01 muestran que no existe una diferencia significativa entre sus medias.

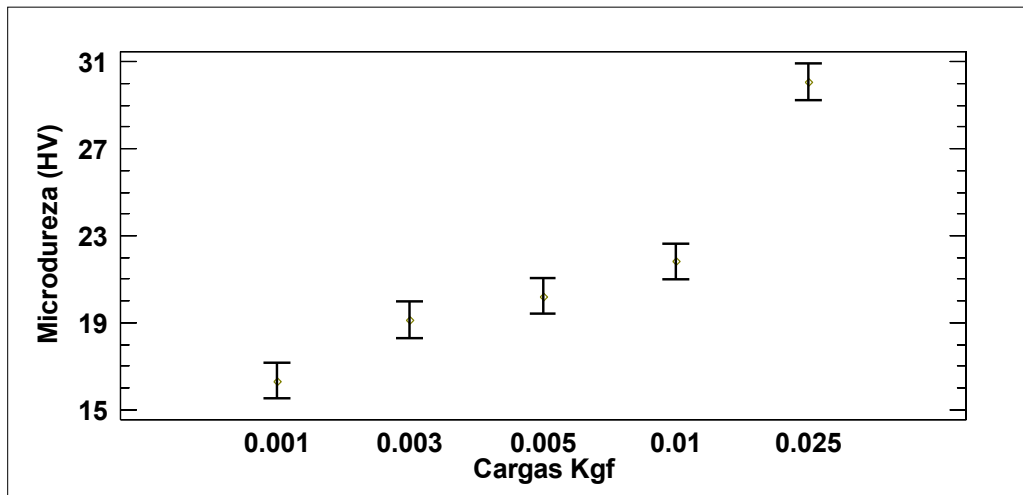


Figura 40 LSD variando la carga del indentador.

Aplicando el procedimiento LSD de Fisher para observar la respuesta de la dureza variando la concentración de nanotubos en los composites se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 9. La concentración que mostró una mayor diferencia significativa con las otras medias y mayor dureza es la obtenida a 1.6% wt de nanotubos.

Tabla 9 LSD variando las concentraciones con un 95% de confianza

% wt	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
3.2	15	19.7	0.703123	X
0	15	20.2	0.703123	X
0.4	15	20.6	0.703123	X
0.6	15	20.9	0.703123	X
0.8	15	21.0	0.703123	X
0.2	15	21.1	0.703123	X
1.6	15	26.8	0.703123	X

En la Fig. 41 se puede observar gráficamente la variación de la dureza obtenida en las películas delgadas de composites PSOH-CNTs, en donde el mayor valor de dureza se observa a la concentración de 1.6% wt. Mostrando un comportamiento muy similar al reportado por Yang et al., quienes trabajaron con nanotubos y poliestireno convencional [48].

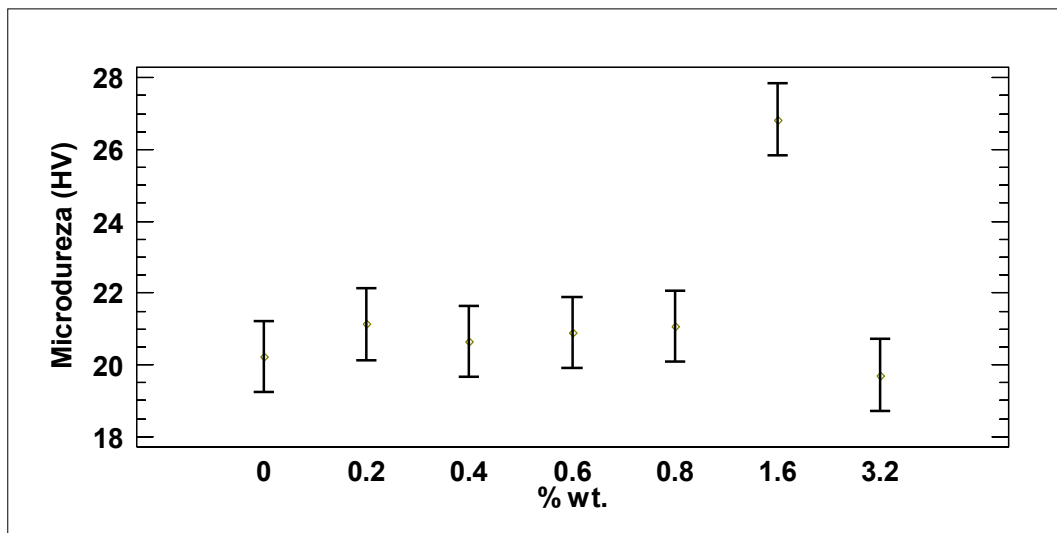


Figura 41 LSD variando la concentración de CNTs.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo un material compuesto en base a nanotubos de carbono y poliestireno con conductividad, transparencia y un mejoramiento de propiedades mecánicas y se realizó su caracterización.
- Se obtuvieron bosques de nanotubos de carbono multicapa, con longitudes de hasta 167 μm , a través del método de deposición química de vapor utilizando benceno y ferroceno como precursores en el reactor CVD1.
- Se produjeron nanotubos de carbono multicapa por el reactor CVD2 propuesto utilizando un tubo de acero inoxidable como catalizador.
- Se caracterizaron los nanotubos de carbono por microscopía electrónica de barrido mostrando diámetros similares en ambos reactores, sin embargo demuestran una mayor variación los provenientes del reactor CVD2.
- El análisis EDS, muestra una mayor cantidad de carbono en las muestras obtenidas por el reactor CVD1.
- Los espectros FTIR y Raman muestran características similares en los nanotubos obtenidos por ambos reactores
- Se obtuvieron oligoestirenos con terminación hidroxilo, utilizando 2-Mercaptoetanol como agente de transferencia de cadena y se observaron por medio de las espectroscopías FTIR y Raman sus bandas características.
- Se generaron películas delgadas de composites de PSOH-CNTs con concentraciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.6, 3.2% wt de nanotubos de carbono.

- Se determinó la transparencia de las películas de compositos PSOH-CNTs por medio de espectroscopía UV-visible. Con un bajo contenido de CNTs, se obtuvieron materiales con alta transmitancia de luz visible del 80%, mientras que con el incremento de porcentaje en peso de nanotubos se obtuvieron materiales más opacos, llegando a una transmitancia solamente del 40% al utilizar un 3.2% en peso de CNTs.
- Se encontró conductividad eléctrica en las películas de compositos PSOH-CNTs después de medir su resistencia eléctrica. Se observó que al aumentar la concentración de CNTs disminuyó su resistividad hasta $3.21 \Omega \cdot m$ y por lo tanto su conductividad incrementó.
- Utilizando la dureza como un medio de caracterización de los compositos, se notó una disminución de la plasticidad al aumentar las concentraciones de CNTs, sin embargo, se observó que el mayor valor de dureza se obtuvo cuando se utilizó una concentración de 1.6% wt de CNTs.
- Al incorporar nanotubos de carbono multicapa en una matriz de oligómeros de poliestireno con terminación hidroxilo, se obtuvo un material compuesto con conductividad y propiedades ópticas transparentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Terrones, H., *Nanoestructuras con curvaturas: Un mundo de nuevas posibilidades*. Revista de la Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 40-53.
2. Terrones, M., *La nanotecnología del carbono*. Revista de la Academia Mexicana de Ciencias, 2003. **54**(1): p. 30-39.
3. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 357-401.
4. Boy, P., et al., *Conductor transparente y procedimiento de fabricación.*, O.E.d.p.y. marcas., Editor 2003: España.
5. Liu, B.-T., C.-H. Hsu, and W.-H. Wang, *A comparative study on preparation of conductive and transparent carbon nanotube thin films*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012. **43**(1): p. 147-152.
6. Terrones, M. and H. Terrones, *The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century*. Philos Trans A Math Phys Eng Sci, 2003. **361**(1813): p. 2789-806.
7. Kroto, H.W., et al., *C 60: buckminsterfullerene*. Nature, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
8. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
9. Quispe, F.A., *Estructura y síntesis de nanotubos de carbono*, in *Facultad de ciencias físicas 2005*, UNMSM: Lima, Perú.
10. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites science and technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
11. Daza, R. *Los nanotubos de carbono y la ingeniería de tejidos*. 2012.
12. Jasti, R. and C.R. Bertozzi, *Progress and Challenges for the Bottom-Up Synthesis of Carbon Nanotubes with Discrete Chirality*. Chem Phys Lett, 2010. **494**(1-3): p. 1-7.
13. Flores, T. and J. Sandoval *Nanotubos de carbono. Aplicaciones electroquímicas*. Revista de divulgación científica CIENCIACIERTA, 2009. **5**.
14. Soghrati, E., et al., *Preparation and characterization of Co-Mo catalyst supported on CNT coated cordierite monoliths utilized for naphta HDS process*. Procedia Engineering, 2012. **42**: p. 1484-1492.
15. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **10**(6): p. 3739-3758.
16. Ando, Y., et al., *Growing carbon nanotubes*. Materials Today, 2004. **7**(10): p. 22-29.
17. Ravve, A., *Principles of polymer chemistry*. 3 ed 2012: Springer.
18. Química, R.C., *9a. edición*. McGrawHill, México, 2007: p. 1040-1044.
19. Sánchez, G. and R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México, 1998: p. 449-498.

20. Mangonon, P.L., *Ciencia de materiales: selección y diseño* 2001: Pearson Educación. 666-722.
21. Arriaga, O.G., *Obtención y caracterización de un recubrimiento híbrido a base de poliestireno / alúmina para vidrio convencional*, in *Posgrado Ingeniería Química* 2013, UMSNH: Morelia, Michoacán.
22. Díaz, J.P., *Implementación del método de monte carlo para el modelamiento de la distribución de pesos moleculares en procesos de polimerización por radicales libres*, in *Facultad de Química* 2001, UNAM: México D.F.
23. Quiroz, J.D.F., *Integración y estudio del ácido carmínico en matrices de oligoestirenos y SiO₂*, in *División de estudios de posgrado Facultad de Ingeniería Mecánica* 2009, UMSNH: Morelia, Michoacán.
24. Klump, M., *Polystyrene*. ICIS Chemical Business, 2012. **282**(8): p. 34.
25. Cavani, F. and F. Trifiro, *Alternative processes for the production of styrene*. Applied Catalysis A: General, 1995. **133**(2): p. 219-239.
26. Díaz, I., et al., *Purification process design in the production of styrene monomer*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(4): p. 367-375.
27. Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science* 2006, E.U.A.: John Wiley & Sons.
28. Stasiak, M., et al., *Design of polymer nanofiber systems for the immobilization of homogeneous catalysts—Preparation and leaching studies*. Polymer, 2007. **48**(18): p. 5208-5218.
29. Lee, W., et al., *Molecular weight distribution of polystyrene made by anionic polymerization*. Macromolecules, 2000. **33**(14): p. 5111-5115.
30. Arriaga, O.G., *Síntesis y estudio de estructuras inorgánicas orgánicas a base de SiO₂-PS obtenidas mediante el proceso sol - gel*, in *Departamento de Ingeniería Química* 2009, UMSNH: Morelia, Michoacán.
31. Chen, M.-H. and K. Furusawa, *Desorption behavior of (terminal-functionalized) polystyrenes from alumina surfaces. Studied by the continuous elution method*. Langmuir, 1996. **12**(8): p. 2015-2018.
32. Wang, C., et al., *Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(11): p. 1079-1141.
33. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
34. Lu, L., et al., *Reinforcement of styrene–butadiene–styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing*. Carbon, 2007. **45**(13): p. 2621-2627.
35. Andrews, R. and M. Weisenberger, *Carbon nanotube polymer composites*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004. **8**(1): p. 31-37.
36. Coleman, J.N., et al., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites*. Carbon, 2006. **44**(9): p. 1624-1652.
37. Sánchez, A.G., *Simulación y análisis de la deposición química de vapor en la síntesis de nanotubos de carbono*, in *Posgrado de Ingeniería Mecánica* 2013, UMSNH: Morelia, Michoacán.

38. Sandler, J., et al., *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*. *Polymer*, 2003. **44**(19): p. 5893-5899.
39. Bauhofer, W. and J.Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. *Composites science and technology*, 2009. **69**(10): p. 1486-1498.
40. Choi, E., et al., *Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **94**(9): p. 6034-6039.
41. Seichepine, F., E. Flahaut, and C. Vieu, *A simple and versatile method for statistical analysis of the electrical properties of individual double walled carbon nanotubes*. *Microelectronic Engineering*, 2011. **88**(7): p. 1637-1639.
42. Gong, S. and Z.H. Zhu, *On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites*. *Polymer*, 2014. **55**(16): p. 4136-4149.
43. Agui, L., P. Yanez-Sedeno, and J.M. Pingarron, *Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review*. *Anal Chim Acta*, 2008. **622**(1-2): p. 11-47.
44. Ye, Y., et al., *Concentration detection of carbon nanotubes in electrophoretic suspension with UV-vis spectrophotometry for application in field emission devices*. *Applied Surface Science*, 2013. **284**: p. 107-112.
45. Chehata, N., et al., *Optical and electrical properties of conducting polymer-functionalized carbon nanotubes nanocomposites*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014. **22**: p. 7-15.
46. Jung, Y.C., et al., *Robust, Conducting, and Transparent Polymer Composites Using Surface-Modified and Individualized Double-Walled Carbon Nanotubes*. *Advanced Materials*, 2008. **20**(23): p. 4509-4512.
47. Zhang, B., et al., *Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. **109**(2): p. 323-328.
48. Yang, Z., et al., *Enhanced wear resistance and micro-hardness of polystyrene nanocomposites by carbon nanotubes*. *Materials Chemistry and Physics*, 2005. **94**(1): p. 109-113.
49. Tchoul, M.N., et al., *Composites of single-walled carbon nanotubes and polystyrene: preparation and electrical conductivity*. *Chemistry of Materials*, 2008. **20**(9): p. 3120-3126.
50. Tallury, S.S. and M.A. Pasquinelli, *Molecular dynamics simulations of flexible polymer chains wrapping single-walled carbon nanotubes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010. **114**(12): p. 4122-4129.
51. Vázquez, S.B. and I.E. Cabrera, *Microscopía electrónica de barrido*. *Introducción a la microscopía electrónica*, 2012. **1**: p. 1-30.
52. Willard, H.H., et al., *Métodos instrumentales de análisis*, ed. N.G. P.1991: Grupo Editorial Iberoamérica.
53. Ipohorski, M., *Microscopía electrónica de barrido*1995, Buenos Aires: CNEA.
54. Pavia, D., et al., *Introduction to spectroscopy*. 4 ed2009: Cengage Learning.
55. Yurkanis Bruice, P., *Química orgánica*. 5 ed2008, México: Pearson Educación.

56. Yong, Z., L. Fang, and Z. Zhi-Hua, *Synthesis of heterostructured helical carbon nanotubes by iron-catalyzed ethanol decomposition*. *Micron*, 2011. **42**(6): p. 547-552.
57. Doval, R.R., *PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN UN REACTOR EXPERIMENTAL*, in *Facultad de Ingeniería Mecánica, División de Estudios de Posgrado* 2012, UMSNH: Morelia, Michoacán.
58. Jin-Long, L. and L. Hong-yun, *Influence of tensile pre-strain and sensitization on passive films in AISI 304 austenitic stainless steel*. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **135**(2): p. 973-978.
59. Morsy, M., et al., *Preparation, purification and characterization of high purity multi-wall carbon nanotube*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014. **132**: p. 594-598.
60. Boyera, I., et al., *CARACTERIZACION DE NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON NANOHIIDROXIAPATITA*. *Acta Microscopica*, 2010. **19**(2): p. 196-201.
61. Misra, A., et al., *FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes*. *Diamond and related materials*, 2006. **15**(2): p. 385-388.
62. Stobinski, L., et al., *Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. **501**(1): p. 77-84.
63. Teng, L.-h., *IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers*. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 2008. **9**(5): p. 720-726.
64. Hoult, R., B. Perston, and R. Spragg, *Polystyrene Film as a Standard for Testing FT-IR Spectrometers*. *Spectroscopy*, 2013. **28**(2): p. 38-43.
65. Delhaes, P., et al., *A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes*. *Carbon*, 2006. **44**(14): p. 3005-3013.
66. Belin, T. and F. Epron, *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. *Materials Science and Engineering: B*, 2005. **119**(2): p. 105-118.
67. Antunes, E., et al., *Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes*. *Carbon*, 2007. **45**(5): p. 913-921.
68. Granadino-Roldán, J., M. Fernández-Gómez, and A. Navarro, *The vibrational analysis of styrene, revisited*. *Chem Phys Lett*, 2003. **372**(1): p. 255-262.
69. Li, W., et al., *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(26): p. 6292-6299.
70. Cao, A., et al., *X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes*. *Chem Phys Lett*, 2001. **344**(1): p. 13-17.
71. Jung, D., et al., *Transparent film heaters using multi-walled carbon nanotube sheets*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013. **199**: p. 176-180.